

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-188383

(43)Date of publication of application : 10.07.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/083

G03G 9/097

G03G 9/08

(21)Application number : 11-372740

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : YAMAZAKI KATSUHISA
OKUBO NOBUYUKI
KONUMA TSUTOMU
OGAWA YOSHIHIRO
NAKANISHI TSUNEO
HIRATSUKA KAORI
TANIGAWA HIROHIDE

(54) DRY TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry toner which can be fixed at low temperatures independently of the structure of a fixing unit, is excellent in anti-offsetting properties, stably gives high image quality even when used at high humidity and at low humidity and does not cause image defects with the lapse of time.

SOLUTION: In the dry toner containing at least a bonding resin, a colorant, an electric charge controlling agent and a releasing agent, the bonding resin contains at least a carboxyl-containing vinyl resin and a glycidyl-containing vinyl resin and the acid value of the carboxyl-containing vinyl resin is 0.1-1 mgKOH/g. In the molecular weight distribution of the THF-soluble component of the toner measured by gel permeation chromatography(GPC), the component has at least one peak in the molecular weight range of 4,000-30,000 and further at least one peak or shoulder in the molecular weight range of 100,000-500,000, the peak area in the molecular weight range of $\geq 100,000$ occupies 5-40% of the total peak area and 5-50 mass% THF-insoluble component is contained in the bonding resin in the toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the dry type toner which has binding resin, a coloring agent, an electric charge control agent, and a release agent at least This binding resin contains carboxyl group content vinyl resin and glycidyl group content vinyl resin at least. In the molecular weight distribution which the acid number of this carboxyl group content vinyl resin is 0.1 - 1 mgKOH/g, and are measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner It has at least one peak in molecular weight 4,000-30,000. Furthermore, it has at least one peak or a shoulder in molecular weight 100,000-500,000. The dry type toner with which a with a molecular weight of 100,000 or more peak area is 5 - 40% of rate, and is characterized by doing 5-50 mass % content of THF insoluble matter into the binding resinous principle in a toner to the whole peak area.

[Claim 2] The dry type toner according to claim 1 characterized by having at least one peak in molecular weight 4,000-30,000, and having at least one peak or a shoulder in molecular weight 100,000-350,000 further in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives of a toner.

[Claim 3] The dry type toner according to claim 1 or 2 characterized by doing 5-35 mass % content of THF insoluble matter into the binding resinous principle in this toner.

[Claim 4] The dry type toner according to claim 1 to 3 with which the carboxyl group of this binding resin is characterized by being generated from the acid monomer of a maleic acid, maleic-acid half ester, and a maleic anhydride chosen more than from a kind at least.

[Claim 5] This glycidyl group content vinyl resin is a dry type toner according to claim 1 to 4 characterized by for weight average molecular weight being 5,000-30,000, and epoxy value being 0.1 - 1 eq/kg.

[Claim 6] The dry type toner according to claim 1 to 5 with which this binding resin is characterized by coming to blend glycidyl group content vinyl resin per one mol of carboxyl groups in this carboxyl group content vinyl resin, and at a rate of having 1-4 mols as a glycidyl group.

[Claim 7] The dry type toner according to claim 1 to 6 characterized by the carboxyl group content vinyl resin and glycidyl group content vinyl resin in this binding resin having reacted.

[Claim 8] The dry type toner according to claim 1 to 7 which this coloring agent is a magnetic oxide of iron, and is characterized by carrying out 20-200 mass section content to the binding resin 100 mass section.

[Claim 9] The dry type toner according to claim 8 characterized by being the magnetic-oxide-of-iron particle to which this magnetic oxide of iron contains the different-species element by 0.05 - 10 mass % on iron element criteria.

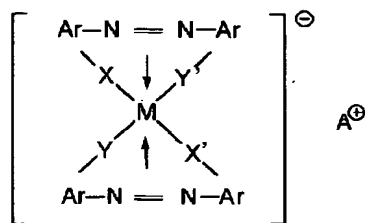
[Claim 10] the ratio (B/A) of the content B of a different-species element and the total content A of the different-species element of this magnetic oxide of iron in which the rate of the iron element dissolution of this magnetic oxide of iron exists by 20 mass % — the dry type toner according to claim 8 or 9 characterized by x100 being 40% or more.

[Claim 11] The dry type toner according to claim 8 to 10 with which this magnetic oxide of iron is characterized by a degree of sphericity (psi) having 0.8 or more.

[Claim 12] The dry type toner according to claim 1 to 11 characterized by this electric charge control agent containing the azo system metal complex compound shown by the following (I) formula.

[Formula 1]

式 (I) :

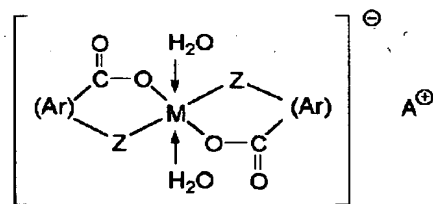


[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、X, X', Y及びY' は-O-, -CO-, -NH-または-NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)を示し、A[⊕]は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

[Claim 13] The dry type toner according to claim 1 to 11 characterized by this electric charge control agent containing the basic organometallic compound shown by the following (II) formula.

[Formula 2]

式 (II) :

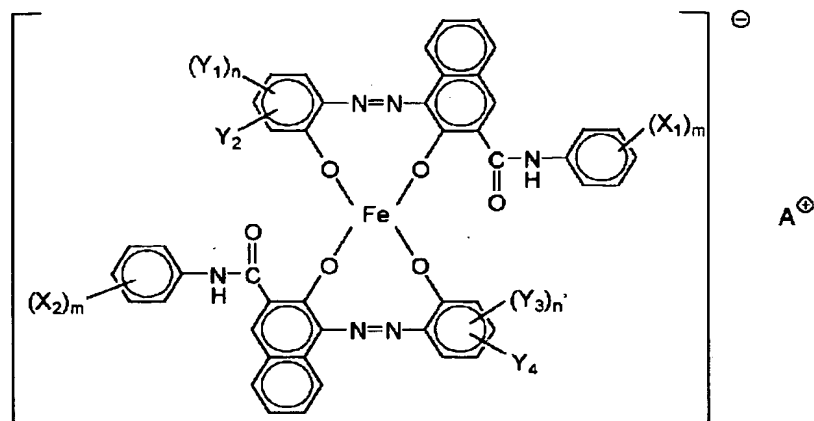


[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Zr, Zn, Si, B又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、Zは-O- 或いは $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 示し、A[⊕]はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、水素イオン、脂肪族アンモニウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

[Claim 14] The dry type toner according to claim 1 to 11 characterized by this electric charge control agent containing the azo system iron complex compound shown by the following (III) formula.

[Formula 3]

式 (III) :

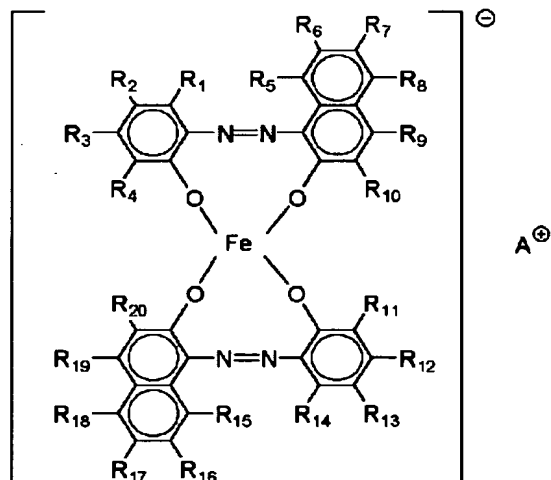


[式中、 X_1 及び X_2 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なっても良く、 m 及び m' は 1～3 の整数を表し、 Y_1 及び Y_3 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、炭素数 2～18 のアルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を表し、 Y_1 と Y_3 は異なっても良く、 n 及び n' は 1～3 の整数を表し、 Y_2 及び Y_4 は水素原子又はニトロ基を表し、 A^\oplus はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

[Claim 15] The dry type toner according to claim 1 to 11 characterized by this electric charge control agent containing the azo system iron complex compound shown by the following (IV) formula.

[Formula 4]

式 (IV) :



[式中、 $R_1 \sim R_{20}$ は水素、ハロゲン、アルキル基を表し、 A^\oplus はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

[Claim 16] The dry type toner according to claim 1 to 15 characterized by this release agent carrying out 0.2-20 mass section content to the binding resin 100 mass section.

[Claim 17] The dry type toner according to claim 1 to 16 characterized by the melting point of this release agent being 65-160 degrees C.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the dry type toner used for the image formation approach for developing electrophotography and an electrostatic-charge image, and toner jet.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many approaches are learned as conventionally indicated by a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. as a xerography Generally the photoconductivity matter is used and an electric latent image is formed on a photo conductor with various means. Subsequently After having developed negatives with the toner, using this latent image as the visible image and making imprint ingredients, such as paper, imprint a toner if needed, The toner which was established in the toner image on imprint material with heat, a pressure, etc., does not obtain a duplication, and did not imprint, and remained on the photo conductor is cleaned by various approaches, and an above-mentioned process is repeated.

[0003] such [in recent years] a reproducing unit — more — a miniaturization — more — lightweight-izing — and — more — improvement in the speed — high-reliability has been investigated more severely. Moreover, it began to be used for the copy of high miniature images, such as a digital printer as an output of that is not only called the copying machine for paperwork for copying the mere original manuscript generally said, but a computer, or graphic design. Therefore, highly minute and high definition are called for more as image quality, and it has engine-performance nearby altitude required of a toner as a result.

[0004] By the way, the fixing engine performance is the most important among the engine performance required of a toner in the copy of a digital printer and a high miniature image.

[0005] Although various approaches and equipment are developed about the fixing process, the present most general approach is a sticking-by-pressure heating method with a heat roller.

[0006] The sticking-by-pressure heating method by the heating roller is fixed to the front face of the heat roller which formed the front face with the ingredient which has a mold-release characteristic to a toner by making it pass through the toner image surface of an established sheet, contacting under pressurization. It is very good, and thermal efficiency at the time of welding a toner image on an established sheet can be established quickly, and this approach has it in a high-speed electrophotography copying machine in order to contact under pressurization of the front face of a heat roller and the toner image of an established sheet. [very effective] However, by the above-mentioned approach, in order that a heat roller front face and a toner image may contact under pressurization in the state of melting, some toner images may adhere and transfer on a fixing roller front face, and it may soil the following established sheet (offset phenomenon). Making it a toner not adhere to a heat fixing roller front face is set to one of the indispensable conditions of a heat roller fixing method.

[0007] Moreover, although the anchorage device which consists of a pressurization member which it changes [member] to a heat roller, and an opposite pressure welding is carried out [member] to a heating object, and sticks record material on this heating object through a film is put in practical use and it is in thermal efficiency and advantageous recently, in order to fuse a toner front face, it is more necessary further to become easy to produce an offset phenomenon and to prevent this.

[0008] Moreover, also in a fixing process, in order to realize the fixing approach that wait time amount is a low power short, as a toner, the design which can realize low-temperature fixing more is called for.

[0009] As one of the proposals of offset prevention, many proposals about the system which made the cross linking agent add are made.

[0010] To JP,51-23354,B, a cross linking agent and a molecular-weight regulator are added, and the toner which consists of a vinyl polymerization object over which the bridge was constructed moderately is proposed. The toner which made molecular weight distribution large so that the ratio of the weight average molecular weight and number average molecular weight which made the configuration unit alpha and beta partial saturation ethylene system monomer might be set to 3.5-4.0 is proposed by JP,55-6805,B.

[0011] Although the temperature requirement between fixing minimum temperature (lowest temperature that can be established), and offset temperature (temperature which offset begins to generate) which can be established spreads compared with the toner with which surely these toners consist of narrow single resin of molecular weight distribution, when sufficient offset prevention engine performance is given, it is difficult to make the fixing temperature sufficiently low. When it thought low-temperature fixable one as important on the contrary, the problem that the offset prevention engine performance became inadequate existed.

[0012] It replaces with these vinyl resin, a bridge is constructed over the polyester resin supposed that vinyl resin is essentially excelled in respect of low-temperature fixable one, and the toner which added the offset inhibitor further is proposed by JP,57-208559,A. Although this toner is excellent in low-temperature fixable one and offset tightness, there is a problem in respect of the productivity (grindability) of a toner.

[0013] Furthermore, in JP,56-116043,A, the polymerization of the vinyl monomer is carried out under existence of reactant polyester resin, and the toner using the resin made to macromolecule-ize through crosslinking reaction, an addition reaction, and a graft-ized reaction in process of a polymerization is proposed.

[0014] Surely such a vinyl system polymer over which the bridge was constructed, or the toner which contains a part for gel in a toner is made good in offset-proof nature. However, in making it contain in a toner, if this vinyl polymerization object over which the bridge was constructed is used as a toner raw material, at the time of melting kneading at the time of toner manufacture, internal friction in a polymer will become very large, and big shearing force will be applied to a polymer. For this reason, in many cases, cutting of a chain takes place, the fall of melt viscosity is caused, and it has a bad influence on offset-proof nature.

[0015] Then, in order to solve this, carry out a pyrogenetic reaction at the time of melting kneading, the cross linked polymer is made to form using the resin and metallic compounds which have a carboxylic acid as a toner raw material, and it is made to contain in a toner in JP,55-90509,A, JP,57-178249,A, JP,57-178250,A, and JP,60-4946,A.

[0016] In JP,63-214760,A, JP,63-217362,A, and JP,63-217363,A, the vinyl system resin and the polyvalent metal compound which make a vinyl system polymer and a still more unique half-ester compound an indispensable configuration unit are made to react, and constructing a bridge is proposed.

[0017] In JP,63-214760,A, JP,63-217362,A, and JP,63-217363,A, the molecular weight distribution divided into two groups of low molecular weight and the amount of macromolecules is formed, and making the carboxyl group and polyvalent metal ion of the unique half-ester compound made to contain in a low-molecular-weight side react is proposed.

[0018] However, when which cross linking agent is used, it is still inadequate for satisfying offset-proof nature and low-temperature fixable [both], and amelioration is required.

[0019] Moreover, molecular weight distribution, the acid number, and the abundance of each resin are controlled in the binding resin containing carboxyl group content resin and glycidyl group content resin, and improving sharply the balance of fixable, offset-proof nature, and blocking resistance is proposed by JP,6-11890,A, JP,6-222612,A, JP,9-319140,A, JP,10-87837,A, and JP,10-90943,A.

[0020] Although the effectiveness of these proposals making offset-proof nature and blocking resistance improve is shown, its development nature is still inadequate and it is still inadequate in the machine which realized the high-speed copy system and the low power fixing approach which are searched for in recent years about fixable. That is, if copy speed becomes a high speed more, even when whenever [stoving temperature / at the time of fixing], and welding pressure are comparable as the former, the time amount to which record material passes a fixing assembly will be shortened. That is, it is the direction which decrease in number as a total heating value (workload) concerning record material, and the further fixable amelioration is indispensable also as a toner.

[0021]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the dry type toner which canceled the above-mentioned trouble.

[0022] It is not concerned with the configuration of a fixing assembly, but low-temperature fixing is possible and it excels in offset-proof nature, even if it uses it under highly humid and under damp, high image quality is stabilized and is acquired, and the purpose of this invention is to offer the dry type toner which does not produce an image defect in the passage of time.

[0023]

[Means for Solving the Problem] In the dry type toner with which this invention has binding resin, a coloring agent, an electric charge control agent, and a release agent at least This binding resin contains carboxyl group content vinyl resin and glycidyl group content vinyl resin at least. In the molecular weight distribution which the acid number of this carboxyl group content vinyl resin is 0.1 - 1 mgKOH/g, and are measured by the gel permeation chromatography (GPC) of the tetrahydrofuran (THF) extractives of this toner It has at least one peak in molecular weight 4,000-30,000. Furthermore, it has at least one peak or a shoulder in molecular weight 100,000-500,000. A with a molecular weight of 100,000 or more peak area is related with the dry type toner which is 5 - 40% of rate, and is characterized by doing 5-50 mass % content of THF insoluble matter into the binding resinous principle in a toner to the whole peak area.

[0024]

[Embodiment of the Invention] this invention persons contain ** carboxyl group content vinyl resin and glycidyl group content vinyl resin as binding resin. In the molecular weight distribution which the acid number of this carboxyl group content vinyl resin is 0.1 - 1 mgKOH/g, and are measured by **GPC It has at least one peak in molecular weight 4,000-30,000. Furthermore, it has at least one peak or a shoulder in molecular weight 100,000-500,000. A with a molecular weight of 100,000 or more peak area is 5 - 40% of rate to the whole peak area. THF insoluble matter 5-50 mass % content ** The toner which has binding resin to carry out It was not concerned with the configuration of a fixing assembly, but low-temperature fixing is possible and it excelled in offset-proof nature, even if it used it under highly humid and under damp, high image quality was stabilized and was acquired, and it found out not producing an image defect in the passage of time.

[0025] The glycidyl group in a glycidyl group content vinyl resin component carries out the ring breakage addition reaction of the binding resin in this invention to the carboxyl group in binding resin, and it forms the structure of cross linkage. And this structure of cross linkage is raising offset-proof nature. However, it was not concerned with the configuration of not only those effectiveness but a fixing assembly, but even if low-temperature fixing is possible and it used it under highly humid and under damp, high image quality was stabilized and was acquired, and the dry type toner which does not produce an image defect in the passage of time was obtained.

[0026] This is because the structure of cross linkage of the glycidyl group and carboxyl group which enlarge distance between the points constructing a bridge of binding resin, and have effectiveness in offset-proof nature by designing the acid number of carboxyl group content vinyl resin to 0.1 - 1 mgKOH/g is controllable to extent which does not affect low-temperature fixable one. Moreover, it does not become the structure of cross linkage, but it comes to have branching structure, although it is supple with those tangle, it will be in a sticky polymer condition, and a fixing image becomes strong to bending. Furthermore, it can be compatible now in altitude in fixable and offset-proof nature. Moreover, the toner of this invention can raise offset-proof nature in the condition which was excellent also in fixable [these] to coming to be inferior to fixable [of a halftone, the dot section, and the Rhine section], although it is uninfluential to fixable [of the solid section] if offset-proof nature is generally raised.

[0027] Furthermore, the residual glycidyl group content vinyl resin component which does not take the structure of cross linkage, and a residual glycidyl group can work effectively as the resinous principle which raises fixable, or resin functional groups by blending glycidyl group content vinyl resin with carboxyl group content vinyl resin at a rate of having 1-4 mols as a glycidyl group. Furthermore, contact nature with imprint material becomes strong, and not only grinding but fixable [over tape stripping] becomes good.

[0028] moreover, it can set at the time of melting kneading at the time of the toner particle manufacture produced by the branching structure acquired as showed the good compatibility of the residual glycidyl group in binding resin, and raw materials, such as a release agent, the magnetic substance, a pigment, and an electric charge control agent, or the above, or the structure of cross linkage, although it is mild The kneading share which starts firmly as for a load is considered to be because for the dispersibility of raw materials, such as a release agent in a toner particle, the magnetic substance, a pigment, and an electric charge control agent, to have been raised further.

[0029] That is, it can be said that the durable stability of equalization of electrification and electrification was acquired by being characterized by making the acid number of carboxyl group content vinyl resin into 0.1 - 1 mgKOH/g, and blending glycidyl group content vinyl resin into binding resin at a rate of having 1-4 mols as a glycidyl group, preferably.

[0030] 1-4 mols of things for which glycidyl group content vinyl resin is blended at a rate of having 1.5-3 mols preferably of the glycidyl group content vinyl resin of this invention are good per one mol of carboxyl groups in carboxyl group content vinyl resin, and as a glycidyl group.

[0031] When a glycidyl group is less than one mol, since there are few glycidyl groups in binding resin than a carboxyl group, the point constructing a bridge decreases, and even when glycidyl group content vinyl resin is blended into binding resin, it is hard coming to form only the structure of cross linkage as which effectiveness is enough regarded by offset-proof nature. Furthermore, since it becomes impossible to apply the kneading share at the time of melting kneading at the time of the toner particle manufacture produced by the structure of cross linkage, the dispersibility of raw materials, such as a release agent in a toner particle, the magnetic substance, and an electric charge control agent, gets worse, and it comes to affect development nature. Furthermore, since a residual carboxyl group exists in binding resin, the carboxyl group becomes a cause and effect comes out at the durable stability of equalization of electrification, or electrification. On the other hand, by the reaction of the carboxyl group and glycidyl group in binding resin, if it exceeds four mols, since the residual glycidyl group content vinyl resin which did not form the structure of cross linkage of what can obtain only the structure of cross linkage as which effectiveness is regarded by offset-proof nature exists superfluously, the low molecular weight constituent and residual glycidyl group in binding resin increase as a result beyond the need, adhesion of the toner to developer support etc. takes place, and the effect on development nature may come out.

[0032] That is, the good toner of the improvement in low-temperature fixable or not only the improvement in offset-proof nature but development nature is obtained with the combination of the acid number of the carboxyl group content vinyl resin in the binding resin explained above, and the content of glycidyl group content vinyl resin.

[0033] Moreover, when the acid number is larger than 1 mgKOH/g, the distance between the points constructing a bridge of a binding resin principal chain becomes short, and when glycidyl group content vinyl resin is blended into binding resin, the amount component of macromolecules with many structure-of-cross-linkage components or THF insoluble matter increases with advance of crosslinking reaction. Consequently, it comes to affect the balance of low-temperature fixable one and offset-proof nature, and the drag force to bending. Moreover, how which the share in a kneading process requires becomes rapid, and the effectiveness to a material dispersion disposition top decreases. That is, when the acid number is larger than 1 mgKOH/g, it becomes difficult to control a reaction in the bridge formation branching structure of affecting neither low-temperature fixable one nor offset-proof nature. Even when glycidyl group content vinyl resin is blended into binding resin, it becomes impossible to form only the structure of cross linkage as which effectiveness is enough regarded by offset-proof nature, in order that the distance between the points constructing a bridge may open too much, when the acid number is less than 0.1 mgKOH/g. Furthermore, since it becomes impossible to apply the kneading share at the time of melting kneading at the time of the toner particle manufacture produced by the structure of cross linkage, the dispersibility of raw materials, such as a release agent in a toner particle, the magnetic substance, and an electric charge control agent,

gets worse, and it comes to affect development nature.

[0034] In this invention, it asks for the acid number of binding resin by the following approaches.

[0035] <Measurement of the acid number> basic operation is JIS. It applies to K-0070.

1) The grinding article 0.5-2.0 of binding resin (g) is weighed precisely, and it is referred to as weight [of binding resin] W (g).

2) Pay a sample to the beaker of 300 (ml), add the mixed liquor 150 (ml) of toluene/ethanol (4/1), and dissolve.

3) Titrate using potentiometric titration equipment using the methanol solution of KOH of a decinormal (for example, automatic titration using potentiometric titration equipment AT-400 (win workstation) and the ABP-410 electric buret by Kyoto electronic incorporated company can be used.).

4) It is referred to as amount [of the KOH solution used at this time] S (ml), and measure a blank to coincidence and set the amount of the KOH solution used at this time to B (ml).

5) Calculate the acid number by the degree type. f is the factor of KOH.

[0036] Acid-number (mgKOH/g)=(S-B) (xfx5.61)/W [0037] Moreover, at least one peak exists in the field of molecular weight 4,000-30,000 by molecular weight distribution according [the toner of this invention] to GPC of THF extractives. It is characterized by having at least one peak or a shoulder to the field of molecular weight 100,000-500,000. That to which at least one peak exists in the field of molecular weight 5,000-20,000 preferably, and at least one peak or a shoulder exists in the field of molecular weight 100,000-350,000 is good.

[0038] By having at least one peak in the field of molecular weight 4,000-30,000, good low-temperature fixable ones and blocking resistance can be attained. When a peak is less than 4,000, blocking resistance gets worse, and when exceeding molecular weight 30,000, it cannot acquire fixable [sufficient]. Moreover, good offset-proof nature is attained, without spoiling low-temperature fixable one, when a carboxyl group and a glycidyl group react and a bridge formation component generates by having at least one peak or a shoulder in the field of molecular weight 100,000-500,000, or even when a reaction does not occur at all. Although sufficient effectiveness can be acquired to offset-proof nature when sufficient effectiveness cannot be acquired to offset-proof nature when a peak is less than 100,000, but exceeding 500,000, a bad influence appears in low-temperature fixable one. Furthermore, in molecular weight distribution, since it becomes impossible to have elasticity moderate as resin when it does not have such a peak, a kneading share cannot be applied at the time of melting kneading at the time of toner manufacture, but the dispersibility of an ingredient gets worse, and fixable and durable stability get worse.

[0039] Moreover, it is desirable for a with a molecular weight of 100,000 or more peak area to be 5 - 40% of rate to the whole peak area, and it is more preferably [10 - 35% of] good. When a peak area is less than 5%, a toner tends to exfoliate from transparency (TORAPEN), and when exceeding 40% on the other hand, it cannot attain fixable [sufficient]. In addition, in this invention, the whole peak area means the peak area of a with a molecular weight of 500 or more field.

[0040] The THF insoluble matter in the binding resin in a toner discovers the good mold-release characteristic from heating components, such as a fixing roller, when doing 5-50 mass % content of. When applied to especially a high-speed machine, there is effectiveness which the amount of offset of the toner to heating components, such as a fixing roller, reduces. As for the THF insoluble matter in the binding resin in a toner, what is made desirable 5-35 mass % existence is good. In being hard to discover the above-mentioned effectiveness in the case of under 5 mass % and exceeding 50 mass % to it, it is in the inclination fixable not only to get worse, but for electrification nature to become an ununiformity into a toner.

[0041] Moreover, the glass transition temperature (Tg) of the toner of this invention has desirable 50-70 degrees C. When Tg is less than 50 degrees C, blocking resistance gets worse, and when exceeding 70 degrees C, fixable gets worse.

[0042] In this invention, the molecular weight distribution by GPC which used THF (tetrahydrofuran) of a toner and binding resin as the solvent are measured the following condition.

[0043] In a <measurement of molecular weight distribution by GPC> 40 degree C heat chamber, a column is stabilized, as a solvent, about 100microl impregnation of a sink and the THF sample solution is carried out, and THF is measured by the rate of flow 1ml/m in the column in this temperature. The molecular weight distribution which a sample has in the molecular weight measurement of a sample was computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and counted value which were created by several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. It is appropriate to use the standard polystyrene sample of about at least ten points as a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, for example using that whose molecular weight by the TOSOH CORP. make or Showa Denko K.K. is 102 to about 107. Moreover, RI (refractive index) detector is used for a detector. In addition, if a column is carried out, are good to combine two or more commercial polystyrene gel columns. For example, shodex by Showa Denko K.K. GPC The combination of KF-801, and 802, 803, 804 and 805,806,807,800P, TSKgel by TOSOH CORP. G1000H (HXL), G2000H (HXL), G3000H (HXL), G4000H (HXL), G5000H (HXL), G6000H (HXL), G7000H (HXL), TSKgurd The combination of column can be mentioned.

[0044] A sample is the following, and is made and produced.

[0045] After paying a sample into THF and leaving it for several hours, it shakes enough, and THF is often mixed (until the coalescence object of a sample is lost), and it puts for further 12 hours or more. It is made for the neglect time amount to the inside of THF to turn into 24 hours or more then. Then, let what passed the sample processing filter (the pore size H-25-2 (TOSOH CORP. make) of 0.2-0.5 micrometers, for example, a my SHORI disk etc., can be used.) be the sample of GPC. Moreover, sample concentration is adjusted so that a resinous principle may become in ml and 0.5-5mg /.

[0046] In this invention, the THF insoluble matter of the resinous principle in a toner and the THF insoluble matter of raw material binding resin are the followings, and are made and measured.

[0047] Weighing capacity of <measurement of THF insoluble matter> binding resin and the toners 0.5-1.0g is carried out (W1g), after evaporating the meltable component solution which put in the extraction thimble (for example, No [by Toyo Roshi Kaisha, Ltd.] .86R), was missing from the Soxhlet extractor, extracted for 10 hours, using THF200ml as a solvent, and was extracted with the solvent, a vacuum drying is carried out at 100 degrees C for several hours, and weighing capacity of the amount of THF meltable resinous principles is carried out (W2g). Weight other than the resinous principle in a toner is found (W3g). THF insoluble matter is called for from the following type.

[0048]

[Equation 1]

$$\text{THF 不溶分 (\%)} = \frac{(W1 - (W3 + W2))}{W1 - W3} \times 100$$

[0049] In this invention, binding resin contains the resin to which carboxyl group content vinyl resin and glycidyl group content vinyl resin reacted. When making these both react, this reaction may be performed by any at the time of binding resin manufacture or toner manufacture.

[0050] In order to obtain the carboxyl group content vinyl resin by which it is characterized [of this invention], the acid number of the amount component of macromolecules is high, and the acid number of a low molecular weight constituent has the desirable design made low. This is for making the amount component of macromolecules cause a reaction alternatively, and not affecting low-temperature fixable one, but raising offset-proof nature.

[0051] In order to obtain the carboxyl group content vinyl resin of this invention, the amount component of giant molecules and a low molecular weight constituent can use the following as a monomer of a vinyl system polymer.

[0052] For example, a maleic acid, a citraconic acid, a dimethyl maleic acid, an itaconic acid, alkenyl succinic acids, and these anhydrides; partial saturation dibasic acids, such as fumaric-acid, metacontest acid, and dimethyl fumaric-acid; an anhydride monomer. Furthermore, monoester of the above-mentioned partial saturation dibasic acid. Moreover, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, cinnamon acids, and these anhydrides; alpha, such as an anhydride between Above alpha and beta-partial saturation acid, and anhydride [with lower fatty acid];, beta-partial saturation acids, these anhydride monomers. An alkenyl malonic acid, an alkenyl glutaric acid, alkenyl adipic acids and these anhydrides, monoester. Also in these, a maleic acid, maleic-acid half ester, and a maleic-acid anhydride are especially used preferably as a monomer which obtains the binding resin of this invention.

[0053] Furthermore, the following is mentioned as a comonomer of a vinyl polymerization object.

[0054] For example, styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-KURORU styrene, 3, 4-dichloro styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, Styrene and its derivatives, such as p-n-dodecyl styrene; Ethylene, Partial saturation polyenes [such as an ethylene partial saturation monoolefins; butadiene,], such as a propylene, a butylene, and an isobutylene; A vinyl chloride, Halogenation vinyl, such as a vinylidene chloride, vinyl bromide, and *-ized vinyl; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as propionic-acid vinyl and BENZOE acid vinyl; A methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic-acid isobutyl, n-octyl methacrylate, methacrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, alpha-methyl aliphatic series monocarboxylic acid ester, such as dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl methacrylate; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid stearyl, acrylic-acid 2-KURORU ethyl, Acrylic ester, such as acrylic-acid phenyl; Vinyl methyl ether, Vinyl ether, such as vinyl ethyl ether and the vinyl isobutyl ether; A vinyl methyl ketone, Vinyl ketones; N-vinyl pyrroles, such as a vinyl hexyl ketone and a methyl isopropenyl ketone, N-vinyl compound; vinyl naphthalene, such as N-vinylcarbazole, N-vinyl indole, and N-vinyl pyrrolidone; Acrylonitrile, Acrylic acids, such as a methacrylonitrile and acrylamide, or alpha of the methacrylic-acid derivative; above-mentioned, the ester of beta-partial saturation acid, and the diester of a dibasic acid; a vinyl system monomer is used by independent or two or more.

[0055] Also in these, combination of a monomer which serves as a styrene system copolymer and a styrene-acrylic copolymer is desirable.

[0056] As a reason nil why a styrene system copolymer is desirable, it is for the carboxyl group which exists in some places of the polymer chain of a styrene system copolymer interacting with the glycidyl group in glycidyl group content vinyl resin effectively, and raising dispersibility with raw materials, such as a release agent and the magnetic substance.

[0057] Moreover, the monomer which mainly has the double bond in which two or more polymerizations are possible as a cross-linking monomer is used.

[0058] The binding resin used for this invention may be the polymer over which the bridge was constructed by cross-linking monomer which is illustrated below if needed.

[0059] An aromatic series divinyl compound, for example, a divinylbenzene, divinyl naphthalene, etc.; The diacrylate compounds connected with the alkyl chain For example, ethylene glycol diacrylate, 1, 3-butylene-glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,5-pentanediol diacrylate, What replaced 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, and the acrylate of the above compound with methacrylate; The diacrylate compounds connected with the alkyl chain including ether linkage For example, diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate,

Tetraethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Polyethylene-glycol #400 diacrylate, polyethylene-glycol #600 diacrylate, What replaced dipropylene glycol diacrylate and the acrylate of the above compound with methacrylate; The diacrylate compounds connected with the chain including an aromatic series radical and ether linkage For example, polyoxyethylene (2)-2 and 2-screw (4-hydronalium pheasant phenyl) propane diacrylate, What replaced polyoxyethylene (4)-2 and 2-screw (4-hydronalium pheasant phenyl) propane diacrylate and the acrylate of the above compound with methacrylate; further The polyester mold diacrylate compounds (Nippon Kayaku) MANDA, for example, a trade name, are mentioned. What replaced a pentaerythritol thoria chestnut rate, trimethylol triacrylate, trimethylolpropane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, oligoester acrylate, and the acrylate of the above compound with methacrylate as a cross linking agent of many organic functions; triaryl SHIANU rate and triallyl trimellitate; etc. is mentioned.

[0060] As for these cross linking agents, it is desirable to use to other monomer component 100 mass sections 0.01-5 mass section extent (still more preferably 0.03 - 3 mass section extent).

[0061] The class of the initiator when manufacturing the resin of this invention and solvent and selection of a reaction condition are important elements in order to obtain the resin made into the purpose of this invention. as an initiator -- a metaphor -- benzoyl peroxide, 1, and 1-di-tert-butyl peroxide - azo, diazo compounds, etc., such as organic peroxide; azobisisobutyronitrils, such as 3, 3, 5-trimethyl cyclohexane, n-butyl -4, 4-di-tert-butyl peroxide valerate, JIKUMIRU peroxide, alpha, and alpha'-screw (t-butyl par OKISHIJI isopropyl) benzene, t-butyl par OKISHIKUMEN, and G t-butyl peroxide, and diazo aminoazobenzene, can be used.

[0062] A well-known approach can be used as an approach of compounding the low molecular weight constituent polymer of the carboxyl group content vinyl resin concerning this invention. However, by the bulk-polymerization method, although the polymer of low molecular weight can be obtained by carrying out a polymerization at an elevated temperature and termination reaction speeding up, there is a trouble of being hard to control a reaction. In that respect, since a low-molecular-weight polymer can be obtained on mild conditions by adjusting the amount of initiators, and reaction temperature in a solution polymerization method, using the difference of the chain transfer of the radical by the solvent, for obtaining a low molecular weight constituent, it is desirable.

[0063] As a solvent used by solution polymerization, a xylene, toluene, a cumene, cellosolve acetate, isopropyl alcohol, or benzene is used. When using a styrene monomer, a xylene, toluene, or a cumene is desirable. A solvent is suitably chosen by the polymer which carries out a polymerization. Although it changes as reaction temperature with the solvent to be used, a polymerization initiator, and polymers which carry out a polymerization, it is good to usually carry out at 70-230 degrees C. In solution polymerization, it is desirable to carry out in a monomer 30 - the 400 mass sections to the solvent 100 mass section. Furthermore, it is also desirable at the time of polymerization termination to mix other polymers in a solution, and it can mix several sorts of polymers at it.

[0064] Moreover, as an approach of compounding the amount component polymer of macromolecules, a bulk-polymerization method, a solution polymerization method, an emulsion-polymerization method, and a suspension-polymerization method are mentioned. Among these, an emulsion-polymerization method is an approach of making water distributing an almost insoluble monomer (monomer) in the aqueous phase as a small particle with an emulsifier, and performing a polymerization using a water-soluble polymerization initiator. By this approach, accommodation of heat of reaction is easy, since the phase (oil phase which consists of a polymer and a monomer) and aqueous phase to which a polymerization is performed are another, a termination reaction rate is small, as a result, a rate of polymerization is large, and a high-polymer thing is obtained. Furthermore, since a polymerization process's being comparatively easy and a polymerization product are very fine particles, in manufacture of a toner, there is an advantageous point as the manufacture approach of the binder resin for toners from the reasons nil why mixing with additives, such as a coloring agent and an electric charge control agent, is easy etc.

[0065] However, actuation of a salting-out etc. is required for a polymer to tend to become impure for the added emulsifier, and take out a polymer, and in order to avoid this inconvenience, a suspension-polymerization method is convenient.

[0066] However, the most desirable approach as an approach of compounding the amount component polymer of macromolecules in the carboxyl group content vinyl resin of this invention is a solution polymerization method. Since this can be performed on conditions with a mild solution polymerization method, it is because a carboxyl group required for bridge formation can be introduced controlling the distance between the points constructing a bridge for the amount component of macromolecules.

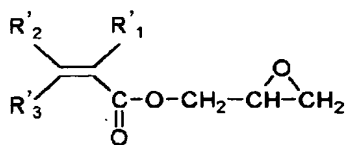
[0067] Moreover, the macromolecule component polymer compounded by the solution polymerization method shows good compatibility, also when it mixes with a low molecular weight constituent polymer. Consequently, it is shown that this brings effectiveness to the further improvement in development nature, and the composition by the solution polymerization method also from such a thing is desirable.

[0068] They are the ester of glycidyl alcohol and unsaturated carboxylic acid, partial saturation glycidyl ether, etc. that what is necessary is just the compound which has a vinyl group and an epoxy group as a monomer which has the glycidyl group unit which constitutes glycidyl group content vinyl resin. For example, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, acrylic-acid beta-methyl glycidyl, methacrylic-acid beta-methyl glycidyl, allyl glycidyl ether, allyl compound beta-methyl glycidyl ether, etc. are mentioned.

[0069] The glycidyl monomer especially expressed with the following general formula is used preferably.

[0070]

[Formula 5]



(R'1, R'2, and R'3 show hydrogen, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group among a formula.)

[0071] It can mix and the monomer which has such a glycidyl group unit can obtain this glycidyl group content vinyl resin independent or by carrying out copolymerization to a vinyl system monomer with a well-known polymerization method.

[0072] glycidyl group content vinyl resin — weight average molecular weight (Mw) — desirable — 5,000 thru/or 30,000 — it is more preferably good 6,000 thru/or 20,000, and that it is 7,000 thru/or 15,000 still more preferably. When Mw is less than 5,000, even if molecular weight increases in the crosslinking reaction in binding resin, there may be much chain cutting in a kneading process, and the effectiveness to offset-proof nature may decrease. When Mw exceeds 30,000, it may come to affect fixable.

[0073] Moreover, the thing of 0.1 thru/or 1.0 eq/kg has [glycidyl group content vinyl resin] desirable epoxy value. 0. In the case of less than 1 eq/kg, crosslinking reaction cannot occur easily, there are few amounts of generation of the amount component of macromolecules or THF insoluble matter, and the effectiveness to offset-proof nature decreases. 1. When exceeding 0 eq/kg, while crosslinking reaction becomes easy to occur, there is much chain cutting in a kneading process, and the effectiveness to offset-proof nature decreases.

[0074] It asks for the epoxy value of glycidyl group content vinyl resin by the following approaches.

[0075] <Measurement of epoxy value> basic operation is JIS. It applies to K-7236.

(1) Weigh 0.5-2.0 (g) precisely for a sample, and set weight of binding resin to W (g).

(2) Pay a sample to the beaker of 300 (ml) and dissolve in chloroform 10ml and 20ml of acetic acids.

(3) Add 10ml of tetraethylammonium bromide acetic-acid solutions to this solution.

(4) Titrate using potentiometric titration equipment using the perchloric acid acetic-acid solution of 0.1 mol/l. (For example, automatic titration of ** can be used using potentiometric titration equipment AT-400 (win workstation) and the ABP-410 electric buret by Kyoto electronic incorporated company.)

(5) Set the amount of the perchloric acid acetic-acid solution used at this time to S (ml), measure a blank to coincidence and set the amount of the perchloric acid acetic-acid solution used at this time to B (ml).

(6) Calculate epoxy value by the degree type. f is the factor of a perchloric acid acetic-acid solution.

[0076] Epoxy value (eq/kg) = $0.1 \times f \times (S - B) / W$ [0077] The following [monomer / which carries out copolymerization to a carboxyl group content monomer and a glycidyl group content monomer / vinyl] are mentioned.

[0078] For example, styrene; o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-KURORU styrene, 3, 4-dichloro styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl styrene, p-n-hexyl styrene, The styrene derivative like p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, and p-n-dodecyl styrene; Ethylene, The ethylene partial saturation monoolefins like a propylene, a butylene, and an isobutylene; A butadiene, The partial saturation polyenes like an isoprene; A vinyl chloride, a vinylidene chloride, The halogenation vinyl like vinyl bromide and **-ized vinyl; Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, The vinyl ester like BENZOE acid vinyl; A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid propyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, N-octyl methacrylate, methacrylic-acid dodecyl, a methacrylic acid (2-ethylhexyl), Stearyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, dimethylaminoethyl methacrylate, alpha-methylene aliphatic series monocarboxylic acid ester like diethylaminoethyl methacrylate; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid propyl, acrylic-acid n-octyl, acrylic-acid dodecyl, An acrylic acid (2-ethylhexyl), acrylic-acid stearyl, an acrylic acid (2-KURORU ethyl), The acrylic ester like acrylic-acid phenyl; Vinyl methyl ether, The vinyl ether like vinyl ethyl ether and the vinyl isobutyl ether; A vinyl methyl ketone, The vinyl ketones; N-vinyl pyrrole like a vinyl hexyl ketone and a methyl isopropenyl ketone, N-vinylcarbazole, N-vinyl indole, and the N-vinyl compound; vinyl naphthalene like N-vinyl pyrrolidone; Acrylonitrile, The acrylic-acid derivative like a methacrylonitrile and acrylamide or alpha of the methacrylic-acid derivative; above-mentioned, the ester of beta-partial saturation acid, and the diester of a dibasic acid; a vinyl system monomer is used by independent or two or more.

[0079] Combination of a monomer which serves as a styrene system copolymer and a styrene-acrylic copolymer also in these is desirable.

[0080] What the alloy of a metal like ferrous-oxide; iron, such as magnetite, maghemite, and a ferrite, cobalt, metals like nickel or these metals, aluminum and cobalt, copper, lead, magnesium, manganese, a selenium, titanium, a tungsten, and vanadium as the magnetic substance used for this invention and its mixture are used, and contains a non-iron element in the magnetic-substance front face or interior is desirable.

[0081] Magnetic oxides of iron, such as magnetite in which the magnetic substance used for this invention contains a different-species element, maghemite, and a ferrite, and the mixture of those are used preferably.

[0082] Especially A lithium, beryllium, boron, magnesium, aluminum, silicon, Linn, germanium, titanium, a zirconium, tin, lead, zinc, calcium, barium, a scandium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, copper, nickel, a gallium, cadmium, At least one or more elements chosen from an indium, silver, palladium, gold, mercury, platinum, a tungsten, molybdenum, niobium, an osmium, strontium, an yttrium, a technetium, a ruthenium, a rhodium, and a bismuth It is desirable that it is the magnetic oxide of iron to contain. It is an element with especially desirable a

lithium, beryllium, boron, magnesium, aluminum, silicon, Linn, germanium, a zirconium, tin, and the transition-metals element of the 4th period. These elements may be incorporated in an iron-oxide crystal lattice, may be incorporated in an iron oxide as an oxide, and may exist in a front face as an oxide or a hydroxide. Moreover, it is the desirable gestalt which is contained as an oxide.

[0083] The magnetic substance which has these elements has good familiarity to binding resin, and its dispersibility is very good.

[0084] Moreover, as for these magnetic substance, particle size distribution can stabilize the electrification nature of a toner at the dispersibility and the interval to a set and its binding resin. Moreover, minor diameter-ization of toner particle size is progressing in recent years, even when as follows the weighted mean particle size of 10 micrometers, electrification homogeneity is promoted, coherent [of a toner] is mitigated and development nature, such as improvement in image concentration and an improvement of fogging, improves. Especially in a toner with a weighted mean particle size of 6.0 micrometers or less, the effectiveness is remarkable and a very high definition image is obtained. More enough [an image / be / it / 2.5 micrometers or more] concentration is obtained, and weighted mean particle size is desirable.

[0085] As for the content of these different-species elements, it is desirable that it is 0.05 to 10 mass % on the basis of the iron element of a magnetic oxide of iron. Furthermore, it is 0.1 to 7 mass % preferably, and they are 0.2 to 5 mass %, and further 0.3 to 4 mass % especially preferably. If fewer than 0.05 mass %, the content effectiveness of these elements will not be acquired and good dispersibility and electrification homogeneity will no longer be acquired. Moreover, when it increases more than 10 mass %, emission of a charge increases, the lack of electrification is produced, image concentration may become low or fogging may increase.

[0086] Moreover, in content distribution of these different-species element, what exists on the surface of the magnetic substance is desirable. for example, the ratio (B/A) of the content B of a different-species element and the total content A of the different-species element of this magnetic oxide of iron in which the rate of the iron element dissolution of an iron oxide exists by 20 mass % — it is desirable that x100 are 40% or more. Further 40 – 80% is desirable, and especially 60 – 80% is desirable. A dispersion effect and an electric spreading effect can be raised more by making [many] surface abundance. moreover — as the amount contained in a toner — the resinous principle 100 mass section — receiving — the 20 – 200 mass section — the 40 – 150 mass section is especially preferably good to the resinous principle 100 mass section.

[0087] Furthermore, it is desirable that the degree of sphericity (psi) of the magnetic oxide of iron used by this invention is 0.8 or more. When a degree of sphericity (psi) is smaller than 0.8, each particle of a magnetic oxide of iron serves as the form where it contacts in a field and a field, even if it carries out with mechanical shearing force by the small magnetic-oxide-of-iron particle near the particle size of 0.1–1.0 micrometers, magnetic oxides of iron cannot be pulled apart easily, therefore the magnetic oxide of iron to the inside of a toner may fully be unable to be distributed.

[0088] Moreover, the magnetic oxide of iron used for the toner of this invention may be processed by the case by a sililation reagent, the silane coupling agent, the titanium coupling agent, titanate, an amino silane, etc.

[0089] The amount of elements in the magnetic oxide of iron of this invention is X-ray fluorescence equipment. SYSTEM3080 (Rigaku Industrial [Corp.] Corp. make) is used, and it is JIS. According to K0119 X-ray-fluorescence general notices, it measured by performing X-ray fluorescence. About element distribution, the measurement quantum of the amount of elements while carrying out the hydrochloric-acid dissolution was carried out with plasma emission spectrometry (ICP), and it asked for the rate of the dissolution from each element concentration at the time of each dissolution to the concentration at the time of all ** of each element.

[0090] Using the sample of the magnetic oxide of iron processed in a collodion membrane copper mesh, the degree of sphericity (psi) of a magnetic oxide of iron is photoed, can be burned by 10,000 times, at the applied voltage of 100kV with an electron microscope (Hitachi H-700H), and carries out to one 30,000 times the last scale factor of this as one 3 times the scale factor of this. By this, a configuration is observed, the maximum length (micrometer) and minimum length (micrometer) of each particle are measured, 100 pieces are selected at random, it calculates according to a degree type, and, subsequently calculated value is averaged.

[0091] Degree of sphericity = maximum length of the minimum length (micrometer)/magnetic oxide of iron of a magnetic oxide of iron (micrometer)

[0092] The pigment or color with arbitration suitable as other coloring agents which can be used for a toner is mentioned.

[0093] For example, carbon black, aniline black, acetylene black, naphthol yellow, Hansa yellow, a rhodamine lake, an alizarin lake, red ochre, a copper phthalocyanine blue, indanthrene blue, etc. are mentioned as a pigment. Sufficient amount for these to maintain the optical density of a fixing image is used. It is desirable 0.1 – 20 mass section and to use the pigment of 1 – 10 mass section preferably to the resin 100 mass section. It is the same purpose and a color is used further. For example, there are an azo system color, an anthraquinone system color, a xanthene system color, and a methine system color, and it is desirable 0.1 – 20 mass section and to use the color of 0.3 – 10 mass section preferably to the resin 100 mass section.

[0094] There is the following in the wax as a release agent used for this invention. For example, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, a polyolefine copolymerization object, A polyolefine wax, a micro crystallin wax, paraffin wax, The aliphatic hydrocarbon system wax like the Fischer Tropsch wax; Oxide [of the aliphatic hydrocarbon system wax like oxidization polyethylene wax]; Or those block copolymerization objects; A candelilla wax, carnauba wax, The vegetable system wax; beeswax like haze wax and a jojoba wax, lanolin, the animal

system wax like a spermaceti; An ozokerite, The waxes which use the fatty acid ester like the mineral system wax; montanoic acid ester wax like a ceresin and a PETORO lactam, and a caster wax as a principal component; a part or the all deoxidation-ized thing is mentioned in the fatty acid ester like deoxidation carnauba wax. Furthermore, the saturation straight chain like a palmitic acid, stearin acid, a montanoic acid, or the long-chain alkyl carboxylic acid that has a further long-chain alkyl group; Brassidic acid, Unsaturated fatty acid like an eleostearic acid and a BARINARIN acid; Stearyl alcohol, EIKO sill alcohol, behenyl alcohol, cull now BIRUARUKORU, Ceryl alcohol, melissyl alcohol, or polyhydric alcohol like a saturated alcohol; sorbitol like the long-chain alkyl alcohol which has a further long-chain alkyl group; A linolic acid amide, Oleic amide, the aliphatic series amide like a lauric-acid amide; Methylenebis octadecanamide, An ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene bis-lauric-acid amide, the saturated fatty acid bis-amide like hexa methylenebis octadecanamide; Ethylene bis-oleic amide, A hexa methylenebis oleic amide, N, and N'-dioleoyl adipic-acid amide, The unsaturated fatty acid amides like an N and N'-dioleoyl sebacic-acid amide; Meta xylene bis-octadecanamide, The aromatic series system bis-amide like an N and N'-distearyl isophthalic acid amide; Calcium stearate, Lauric-acid calcium, zinc stearate, The fatty-acid metal salt like magnesium stearate ; (What is generally called metal soap) The partial esterification object; vegetable fat and oil of the fatty acid like the wax; behenic acid monoglyceride which made the aliphatic hydrocarbon system wax use and graft-ize the vinyl system monomer like styrene or an acrylic acid, and polyhydric alcohol The methyl ester compound which has the hydroxyl obtained is mentioned by hydrogenating.

[0095] Under low voltage, Polyolefine which refined the low-molecular-weight by-product obtained as a wax used preferably at the time of the amount polyolefine polymerization of polyolefine; macromolecules which carried out the radical polymerization of the olefin under high pressure; A Ziegler catalyst, Polyolefine which carried out the polymerization using the catalyst like a metallocene catalyst; A radiation, Low-molecular-weight polyolefine which pyrolyzes the polyolefine; macromolecule polyolefine which carried out the polymerization using an electromagnetic wave or light, and is obtained; Paraffin wax, A micro crystallin wax, the Fischer Tropsch wax; The gin gold method, the hydronalium calling method and AGE — the synthetic wax which makes a monomer the compound of one synthetic hydrocarbon wax; carbon number compounded by law etc. — hydrocarbon system wax; which has a hydroxyl group or a functional group like a carboxyl group — mixture [of a hydrocarbon system wax and the wax which has a functional group]; — these waxes — a parent — carrying out — styrene — The wax which carried out graft denaturation of a maleate, acrylate, methacrylate, and the vinyl monomer like a maleic anhydride is mentioned.

[0096] Moreover, what made molecular weight distribution Sharp for these waxes using a press sweating process, a solvent method, the recrystallizing method, the vacuum distillation method, the supercritical gas extraction method, or the ***** method, and the thing which removed a low-molecular-weight solid fatty acid, low-molecular-weight solid alcohol, a low-molecular-weight solid compound, and other impurities are also used preferably.

[0097] In order to balance fixable and offset-proof nature, it is desirable that the melting point is 65-160 degrees C, as for the wax used for this invention, it is desirable that it is further 65-130 degrees C, and it is especially desirable that it is 70 degrees C - 120 degrees C. Blocking resistance falls, and if it exceeds 160 degrees C, it will be hard coming to be discovered of the offset-proof effectiveness at less than 65 degrees C.

[0098] As for these wax total contents, in the toner of this invention, it is effective for it to be used in 0.2 - 20 mass section, and to use in 0.5 - 10 mass section preferably to the binding resin 100 mass section. Moreover, unless it has a bad influence, you may use together with other waxes.

[0099] Let the melting point of a wax be the melting point of a wax with the temperature of the peak top of the maximum peak of the endoergic peak of the wax measured in DSC in this invention. In this invention, it is desirable to measure in the DSC measurement by the differential scanning calorimeter of a wax or a toner with the differential scanning calorimeter of the inner heat type input compensation mold of high degree of accuracy. For example, DSC-7 by PerkinElmer, Inc. can be used.

[0100] A measuring method is ASTM. It carries out according to D 3418-82. After it carries out the temperature up of the DSC curve used for this invention once, it takes last hysteresis and making it lower in 10 degrees C of thermometries, min, and the range with a temperature of 0-200 degrees C, the DSC curve measured when carrying out a temperature up is used for it.

[0101] A pigment or a color like well-known carbon black and a copper phthalocyanine etc. can be conventionally used for the toner of this invention as a charge of a coloring matter which can be added.

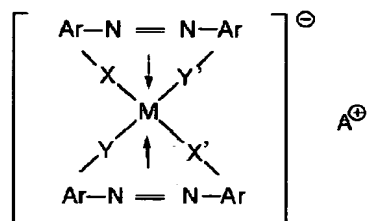
[0102] As for the toner of this invention, it is desirable to add an electric charge control agent and to use it as a negative electrification nature toner.

[0103] The metal complex of the monoazo color indicated by JP,41-20153,B, JP,42-27596,B, JP,44-6397,B, JP,45-26478,B, etc. as an example of a negative electric charge control agent, Dyes and pigments, such as the nitro humic acid furthermore indicated by JP,50-133838,A and its salt, or C.I.14645, The salicylic acid indicated by JP,55-42752,B, JP,58-41508,B, JP,58-7384,B, JP,59-7385,B, etc., Styrene oligomer, chlorinated paraffin, etc. which introduced metal complexes of a naphthoic acid and a die carboxylic acid, such as Zn, aluminum, Co, Cr, Fe, and Zr, the sulfonated copper-phthalocyanine pigment, the nitro group, and the halogen can be mentioned. The basic organic-acid metal complex expressed with the azo system metal complex which is excellent in especially dispersibility and has effectiveness in reduction of the stability of image concentration or fogging, and which is expressed with a general formula (I), or a general formula (II) is desirable.

[0104]

[Formula 6]

式 (I) :

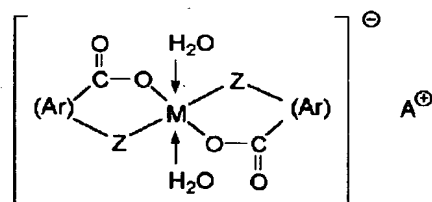


[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、X, X', Y及びY'は-O-, -CO-, -NH-または-NR- (Rは炭素数1～4のアルキル基)を示し、A[⊕]は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

[0105]

[Formula 7]

式 (II) :



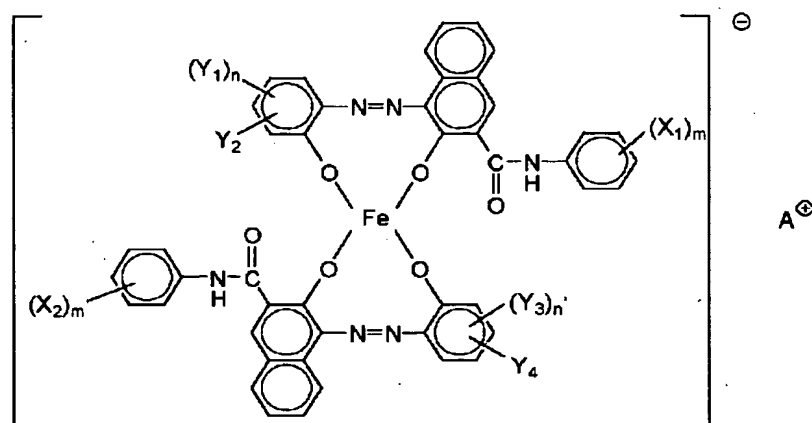
[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Zr, Zn, Si, B又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、Zは-O- 或いは $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—O—}$ 示し、A[⊕]はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、水素イオン、脂肪族アンモニウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

[0106] Among those, the azo system metal complex expressed with the above-mentioned formula (I) is more desirable, and the azo system iron complex which divides and is expressed with the following formula (III) whose central metal is Fe, or (IV) is the most desirable.

[0107]

[Formula 8]

式 (III) :

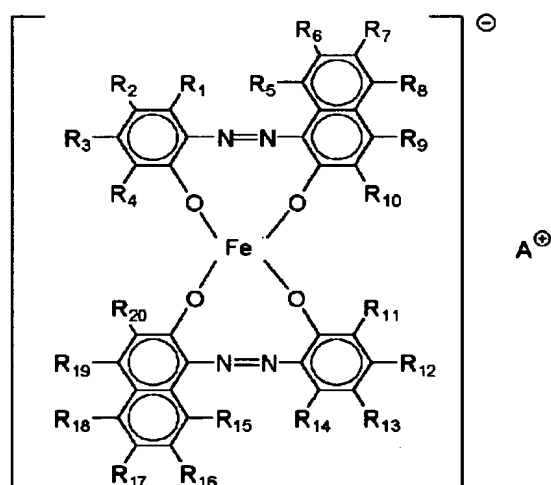


[式中、 X_1 及び X_2 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なっても良く、 m 及び m' は 1～3 の整数を表し、 Y_1 及び Y_3 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、炭素数 2～18 のアルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を表し、 Y_1 と Y_3 は異なっても良く、 n 及び n' は 1～3 の整数を表し、 Y_2 及び Y_4 は水素原子又はニトロ基を表し、 A^\oplus はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示し、好ましくはアンモニウムイオン 75～98 モル%を有する。]

[0108]

[Formula 9]

式 (IV) :



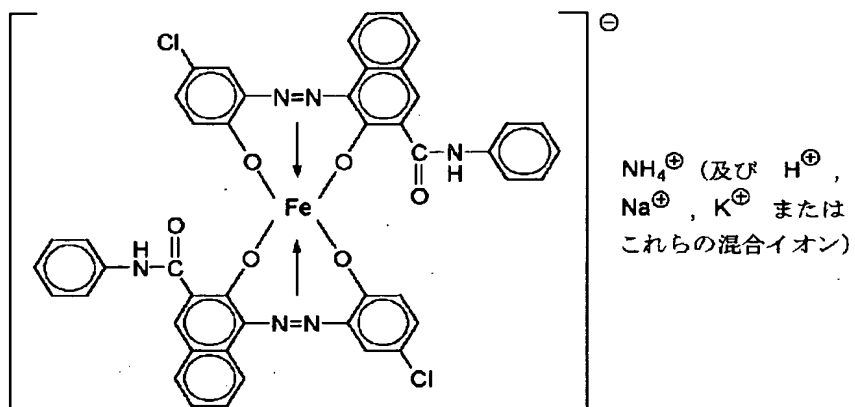
[式中、 $R_1 \sim R_{20}$ は水素、ハロゲン、アルキル基を表し、 A^\oplus はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

[0109] Next, the example of the azo system iron complex shown by the above-mentioned formula (III) is shown below.

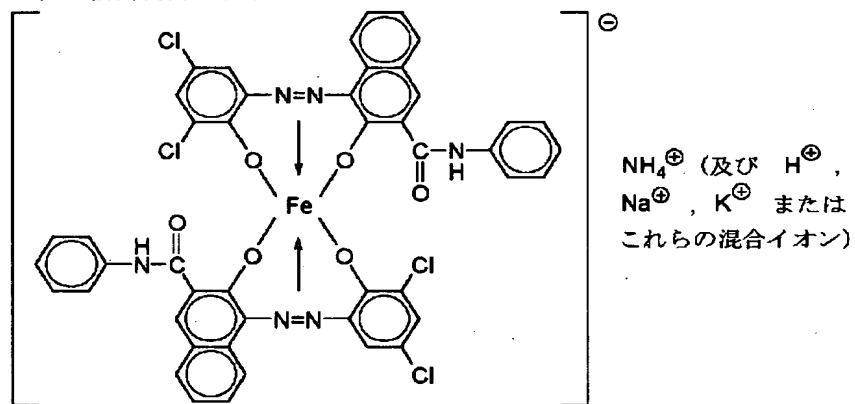
[0110]

[Formula 10]

アゾ系鉄錯体化合物 (1) :



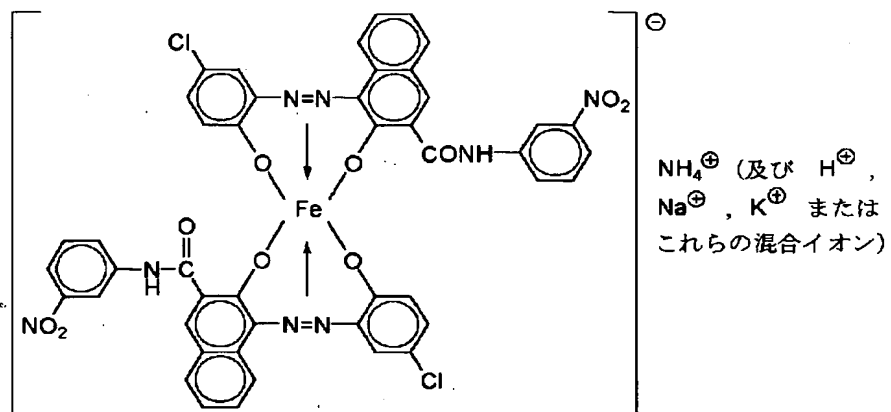
アゾ系鉄錯体化合物 (2) :



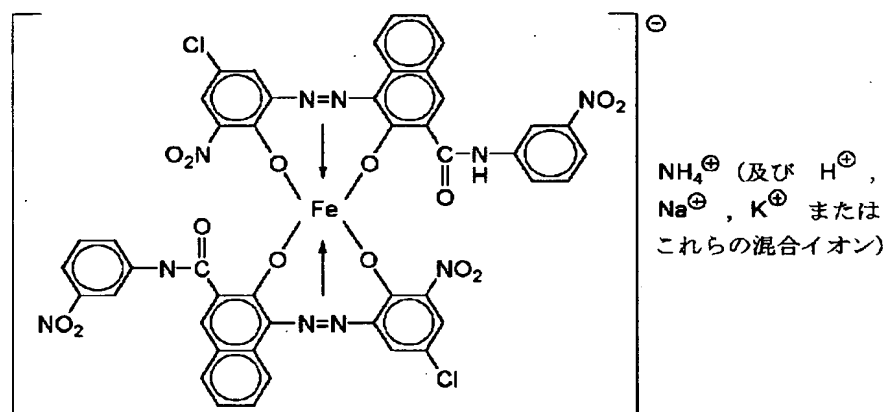
[0111]

[Formula 11]

アゾ系鉄錯体化合物 (3) :

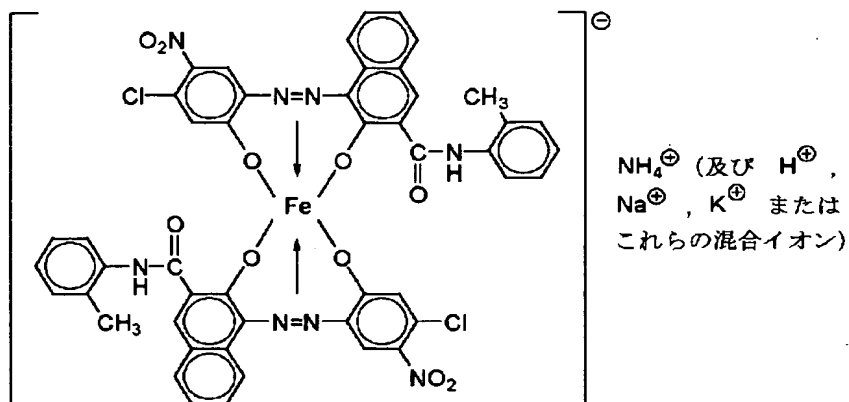


アゾ系鉄錯体化合物 (4) :

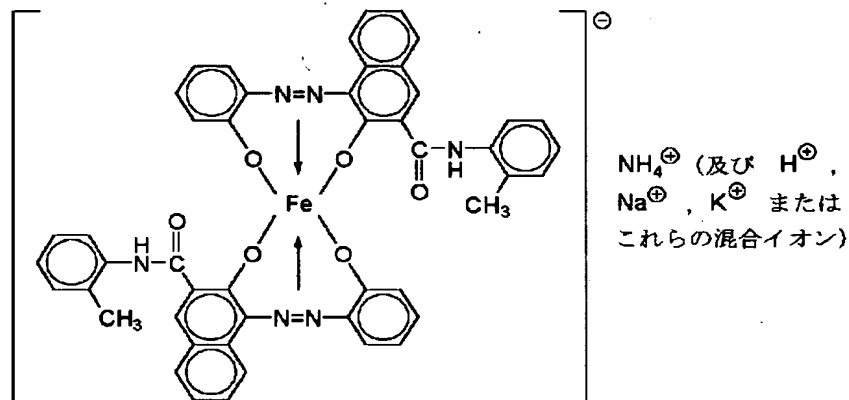


[0112]
[Formula 12]

アゾ系鉄錯体化合物 (5) :



アゾ系鉄錯体化合物 (6) :

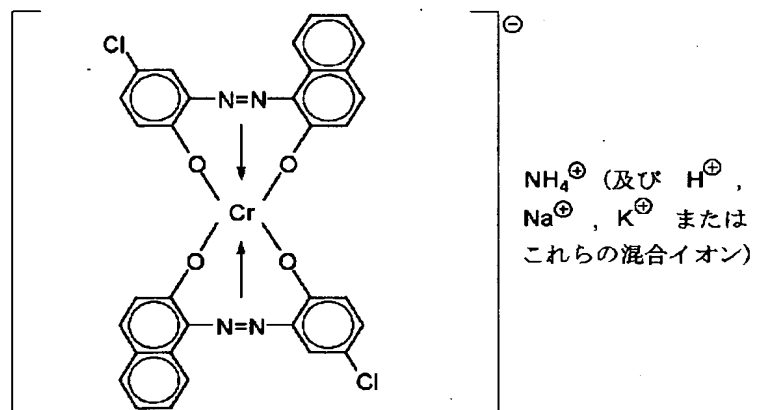


[0113] Moreover, the example of an electric charge control agent shown by the above-mentioned formula (I), (II), and (IV) is shown below.

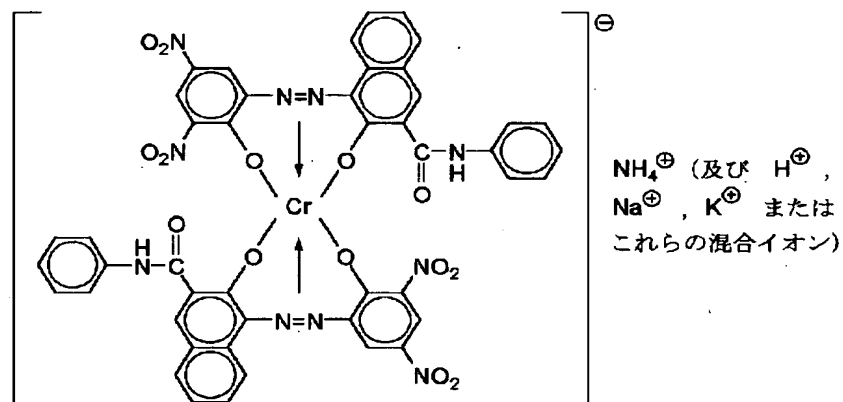
[0114]

[Formula 13]

アゾ系クロム錯体化合物 (7) :



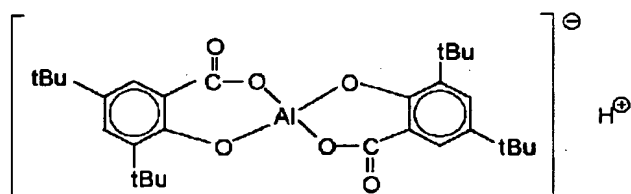
アゾ系クロム錯体化合物 (8) :



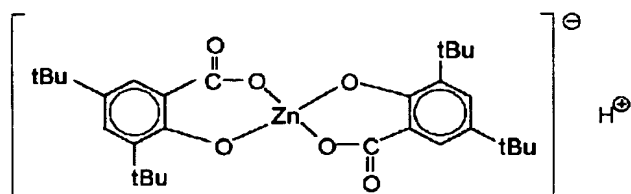
[0115]

[Formula 14]

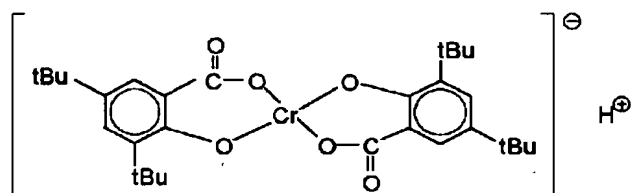
アルミニウム錯体化合物 (9) :



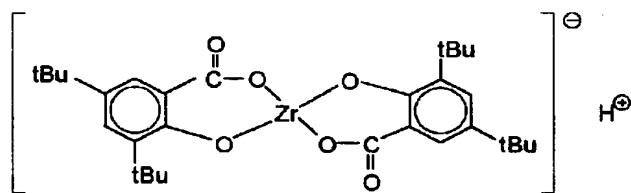
亜鉛錯体化合物 (10) :



クロム錯体化合物 (11) :



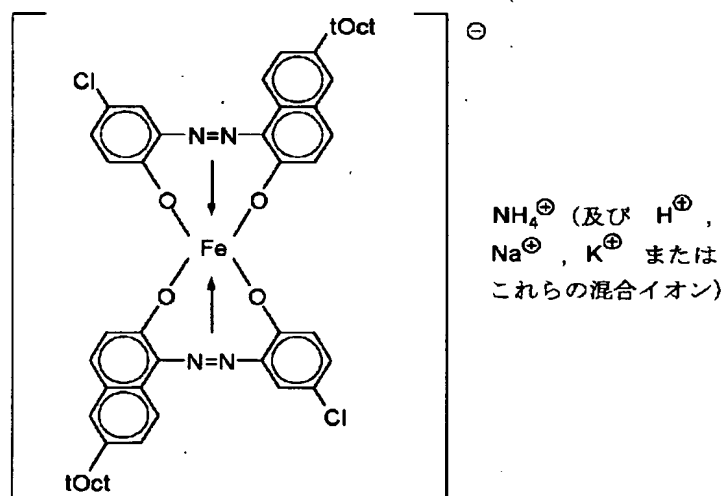
ジルコニウム錯体化合物 (12) :



[0116]

[Formula 15]

アゾ系鉄錯体化合物 (13) :



[0117] Even when these metal complex compounds are independent, two or more sorts are combined and they can be used.

[0118] The amount of these electrification control agents used has per [0.1] binding resin 100 mass section from the point of the amount of electrifications of a toner - the 5.0 desirable mass sections.

[0119] On the other hand, there is the following matter to control a toner to forward electric charge nature.

[0120] The denaturation object by Nigrosine, a fatty-acid metal salt, etc., tributyl benzyl ammonium-1-hydroxy-4-

naphth sulfonate, Quarternary ammonium salt, such as tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salts and these lake pigments, triphenylmethane dye, and these lake pigments (as a lake-ized agent), such as phosphonium salt which is these analogs A **** tungstic acid, a **** molybdic acid, a **** tungsten molybdic acid, A tannic acid, a lauric acid, a gallic acid, a ferricyanide, ferrocyanide, etc., The metal salt of a higher fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyl tin oxide, JIORUGANO tin oxide [, such as dicyclohexyl tin oxide,]; — JIORUGANO tin borate [, such as dibutyltin borate, dioctyl tin borate, and dicyclohexyl tin borate,]; — these — independent — or two or more kinds can be combined and it can use.

[0121] Moreover, to the toner of this invention, it is desirable that non-subtlety fine particles or hydrophobic inorganic pulverized coal is mixed. For example, it is desirable to add and use silica impalpable powder.

[0122] Although both so-called wet silicas of the silica pulverized coal used for this invention manufactured from a dry type silica, water glass, etc. which are called the so-called dry process or the fumed silica generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenated compound are usable, there are few silanol groups in a front face and the interior, and the dry type silica without manufacture residue is more desirable.

[0123] The silica pulverized coal furthermore used for this invention has that desirable by which hydrophobing processing is carried out. In order to carry out hydrophobing processing, it is given by processing chemically with silica pulverized coal, the organic silicon compound reacted or physisorbed. The approach of processing with the organic silicon compound like silicone oil is mentioned after processing the dry type silica pulverized coal generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenated compound by the silane coupling agent as a desirable approach, or at the same time it processes by the silane coupling agent.

[0124] As a silane coupling agent used for hydrophobing processing For example, hexamethyldisilazane, a trimethyl silane, a trimethyl KURORU silane, Trimethylethoxysilane, a dimethyl dichloro silane, methyltrichlorosilan, An allyl compound dimethyl KURORU silane, an allyl compound phenyl dichloro silane, a benzyl dimethyl KURORU silane, Bromine methyl dimethyl KURORUSHIRAN, alpha-KURORU ethyl trichlorosilan, beta-KURORU ethyl trichlorosilan, KURORUMECHIRU dimethyl KURORUSHIRAN, The Tori ORGANO silane mercaptan, a trimethylsilyl mercaptan, Tori ORGANO silylacrylate, vinyl dimethyl acetoxysilane, Dimethylethoxy silane, dimethyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, hexa methyl disiloxane, 1, 3-divinyl tetramethyl disiloxane, 1, and 3-diphenyl tetramethyl disiloxane is mentioned.

[0125] Silicone oil is mentioned as an organic silicon compound. That whose viscosity in 25 degrees C is about $3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ as desirable silicone oil is used, for example, dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, alpha-methyl-styrene denaturation silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, etc. are desirable.

[0126] The approach of silicone oil processing is good also by the approach of injecting silicone oil to the silica which may mix directly the silica pulverized coal and silicone oil which were processed by the silane coupling agent using mixers, such as a Henschel mixer, and serves as **SU. Or after making a suitable solvent dissolve or distribute silicone oil, the silica pulverized coal of **SU may be mixed, and a solvent may be removed and produced.

[0127] In the toner in this invention, external additives other than silica pulverized coal may be added if needed.

[0128] For example, it is the resin particle and non-subtlety particle which commit an electrification adjuvant, a conductive grant agent, a fluid grant agent, a caking inhibitor, the release agent at the time of hot calender roll fixing, lubricant, an abrasive material, etc.

[0129] For example, polyvinylidene fluoride is desirable also in Teflon, zinc stearate, and the lubricant like polyvinylidene fluoride. Or strontium titanate is desirable also in abrasive materials, such as cerium oxide, silicon carbide, and strontium titanate. Or a hydrophobic thing is especially desirable also in fluid grant agents, such as titanium oxide and an aluminum oxide, for example. the white particle and black particle of conductive grant agents, such as a caking inhibitor or carbon black, a zinc oxide, antimony oxide, and tin oxide, and reversed polarity — as a development disposition top agent — **** for small quantity — things are also made.

[0130] The non-subtlety fine particles or hydrophobic inorganic pulverized coal mixed with a toner is good to carry out 0.1–5 mass section (preferably 0.1 – 3 mass section) use to the toner 100 mass section.

[0131] In order to produce the toner concerning this invention, after mixing enough a toner component which was mentioned above with the mixer of a ball mill and others, May use the heat kneading machine like a hot calender roll, a kneader, and an extruder, and it kneads. The method of obtaining a toner by mechanical grinding and classification is desirable after cooling solidification. After mixing a predetermined ingredient to the monomer which should constitute binding resin in others and considering as emulsification suspension In the so-called microcapsule toner which consists of the polymerization toner manufacturing method which is made to carry out a polymerization and obtains a toner or core material, and shell material Core material or shell material, Or after distributing a component in the approach of making these both containing a predetermined ingredient, and the solution in binding resin, the approach of obtaining a toner by spray drying etc. is applicable. Furthermore, a desired additive can be enough mixed with mixers, such as a Henschel mixer, if needed, and the toner concerning this invention can be manufactured.

[0132] As a mixer, for example, a Henschel mixer (Mitsui Mining Co., Ltd. make); super mixer (Kawata Mfg. make); RIBOKON (Okawara Mfg. Co., Ltd. make); NAUTA mixer, A turbulizer, a SAIKURO mix (Hosokawa Micron CORP. make); spiral pin mixer (product made from Pacific Ocean machine ** Co.); A rhe DIGE mixer (pine baud company make) is mentioned. As a kneading machine, it is begun to carry out KRC kneader (Kurimoto, Ltd. make); Bus KO kneader (product made from Buss); TEM die pressing, and is an opportunity (Toshiba Machine Co., Ltd. make); TEX 2 shaft kneading machine (Japan Steel Works, Ltd. make) ;P CM kneading machine (the Ikegai place company make);

[3 roll mills, a mixing roll mill,] kneader (Inoue factory company make); — knee DEKKUSU(Mitsui Mining Co., Ltd. make); — MS type pressurized kneader and a NIDARUDA (Moriyama factory company make); Banbury mixer (Kobe Steel, Ltd. make) are mentioned. As a grinder, a counter jet mill, micron jet, an INOMAIZA (Hosokawa Micron CORP. make); IDS mold mill, and a PJM jet pulverizer (Japanese pneumatic industrial company make); cross jet mill (Kurimoto, Ltd. make); Ur Max (Nisso Engineering Co., Ltd. make); SK Jet Ore Mill (Seishin Enterprise make); KURIPU TRON (Kawasaki Heavy Industries, Ltd. make); turbo mill (turbo industrial company make) are mentioned. As a classifier, a KURASSHIRU, Micron Classy fire, and SUPEDIKKU Classy fire (Seishin Enterprise make); turbo KURASSHI fire (Nissin engineering company make); micron separator, turbo flex time (ATP), TSP separator (Hosokawa Micron CORP. make); elbow jet (Nittetsu Mining Co., Ltd. make), and dispersion separator (Japanese pneumatic industrial company make); YM micro cut (the Yasukawa business-affairs company make) is mentioned. as the sieve equipment used in order to screen coarse grain etc. — an ultrasonic (Koei Sangyo CO., LTD. make); REZONA sheave and a gyroscope shifter (TOKUJU woods); BAIBURA sonic system (Dalton Corp. make) — a; SONIKURIN (Sintokogio, Ltd. make); turbo screener (turbo industrial company make); micro shifter (Makino industrial company make); circular oscillating sieve etc. is mentioned.

[0133]

[Example] Although the fundamental configuration and the fundamental special feature of this invention were described above, based on an example, this invention is explained concretely below. However, the mode of operation of this invention is not limited at all by this. Number of copies in an example is the mass section.

[0134] After nitrogen fully permutes the inside of a container, supplying and agitating the xylene 300 section in a <example of manufacture of low molecular weight constituent (B-1)> 4 opening flask, a temperature up is carried out and it is made to flow back.

[0135] Under this reflux, after the mixed liquor of the styrene 75 section, the acrylic-acid-n-butyl 25 section, and the G tert-butyl peroxide (initiator 1) 2 section was dropped over 4 hours, it held for 2 hours, the polymerization was completed, and the low-molecular-weight polymer solution (B-1) was obtained.

[0136] The polymerization was performed for the <example of manufacture of low molecular weight constituent (B-2)> styrene 80 section, the acrylic-acid-n-butyl 20 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of the **** low molecular weight constituent B-1 for the 2.5 sections, and the low-molecular-weight polymer solution B-2 was obtained.

[0137] The polymerization was performed for the <example of manufacture of low molecular weight constituent (B-3)> styrene 78 section, the acrylic-acid-n-butyl 22 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of the **** low molecular weight constituent B-1 for 2 sections, and the low-molecular-weight polymer solution B-3 was obtained.

[0138] The polymerization was performed for the <example of manufacture of low molecular weight constituent (B-4)> styrene 60 section, the acrylic-acid-n-butyl 40 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of the **** low molecular weight constituent B-1 for the 1.5 sections, and the low-molecular-weight polymer solution B-4 was obtained.

[0139] The polymerization was performed for the <example of manufacture of low molecular weight constituent (B-5)> styrene 75 section, the acrylic-acid-n-butyl 20 section, the maleic-acid monobutyl 5 sections, and an initiator 1 like the example of manufacture of the **** low molecular weight constituent B-1 for the 2.5 sections, and the low-molecular-weight polymer solution B-5 was obtained.

[0140] The polymerization was performed for the <example of manufacture of low molecular weight constituent (B-6)> styrene 80 section, the acrylic-acid-n-butyl 20 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of the **** low molecular weight constituent B-1 for 2 sections, and the low-molecular-weight polymer solution B-6 was obtained.

[0141] After nitrogen fully permutes the inside of a container, supplying and agitating the xylene 300 section in a <example of manufacture of amount component of macromolecules (A-1)> 4 opening flask, a temperature up is carried out and it is made to flow back.

[0142] Under this reflux, after the mixed liquor of the styrene 70 section, acrylic-acid-n-butyl 25 section, maleic-acid monobutyl 5 sections and 2, and 2-screw (4 and 4-G tert-butylperoxycyclohexyl) propane (initiator 2; half-life 10 hour temperature: 92 degrees C) 1 section was dropped over 4 hours, it held for 2 hours, the polymerization was completed, and the amount component (A-1) solution of macromolecules was obtained.

[0143] **** for 1 sections and the amount component (A-2) solution of giant molecules were obtained for the styrene 70 section, the acrylic-acid-n-butyl 27 section, the maleic-acid monobutyl 3 sections, and an initiator 2 like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-2)> giant molecules (A-1).

[0144] **** for 1 sections and the amount component (A-3) solution of giant molecules were obtained for the styrene 72 section, the acrylic-acid-n-butyl 23 section, the acrylic-acid 5 section, and an initiator 2 like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-3)> giant molecules (A-1).

[0145] **** for 1 sections and the amount component (A-4) solution of giant molecules were obtained for the styrene 70 section, the acrylic-acid-n-butyl 27 section, the methacrylic-acid 3 section, and an initiator 2 like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-4)> giant molecules (A-1).

[0146] **** for 1 sections and the amount component (A-5) solution of giant molecules were obtained for the

styrene 75 section, the acrylic-acid-n-butyl 25 section, and an initiator 2 like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-5)> giant molecules (A-1).

[0147] **** for 1 sections and the amount component (A-6) solution of giant molecules were obtained for the styrene 65 section, the acrylic-acid-n-butyl 25 section, the maleic-acid monobutyl 10 sections, and an initiator 2 like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-6)> giant molecules (A-1).

[0148] **** for 1 sections and the amount component (A-7) solution of giant molecules were obtained for the styrene 70 section, the acrylic-acid-n-butyl 27 section, the acrylic-acid 3 section, and an initiator 2 like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-7)> giant molecules (A-1).

[0149] After supplying the degassed water 180 section and the 2 mass % water-solution 20 section of polyvinyl alcohol in a <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-8)> 4 opening flask, the mixed liquor which mixed the styrene 70 section, the acrylic-acid-n-butyl 25 section, the maleic-acid monobutyl 5 sections, the divinylbenzene 0.005 section, and an initiator 2 in the 0.1 sections was added and agitated, and it considered as suspension.

[0150] After nitrogen fully permuted the inside of a flask, the temperature up was carried out to 85 degrees C, and the polymerization was started. After holding to this temperature for 24 hours, the benzoyl peroxide (half-life 10 hour temperature: 72 degrees C) 0.1 section was added. It held for further 12 hours and the polymerization was completed. Then, this amount polymer of macromolecules was carried out the ** exception, it rinsed and dried and the amount component of macromolecules (A-8) was obtained.

[0151] **** for 1 sections and the amount component of giant molecules (A-9) were obtained for the styrene 70 section, the acrylic-acid-n-butyl 26 section, the maleic-acid monobutyl 4 sections, the divinylbenzene 0.005 section, and an initiator 2 like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of amount component of giant molecules (A-9)> giant molecules (A-8).

[0152] Into a <manufacture of carboxyl group content vinyl resin (C-1)> 4 opening flask, the temperature up of the xylene solution 200 section (an equivalent for the low molecular weight constituent 50 section) of the above-mentioned low molecular weight constituent (B-1) is supplied and carried out, and it agitates under reflux. On the other hand, the amount component (A-1) solution of macromolecules 200 above-mentioned section (an equivalent for the amount component of macromolecules 50 section) is supplied, and is made to flow back in another container. After mixing the above-mentioned low molecular weight constituent (B-1) solution and the amount component (A-1) solution of macromolecules under reflux, the organic solvent was distilled off, the obtained resin was ground after cooling and solidification, and carboxyl group content vinyl resin (C-1) was obtained. Results, such as the molecular weight distribution and the acid number, are shown in Table 1.

[0153] The amount component solution of <example of manufacture of carboxyl group content vinyl resin (C-2-10)> macromolecules, and the amount component polymer of macromolecules (A-2-9) and a low molecular weight constituent solution (B-2-6) were combined as shown in Table 1, and carboxyl group content vinyl resin (C-2-10) was obtained like the example of manufacture of carboxyl group content vinyl resin (C-1). Results, such as the molecular weight distribution and the acid number, are shown in Table 1.

[0154] The peak [in / for the styrene 70 section, the acrylic-acid-n-butyl 20 section, the maleic-acid monobutyl 10 sections, the divinylbenzene 0.005 section, and an initiator 1 / **** for 1 sections and a molecular weight distribution] obtained one carboxyl group content vinyl resin (C-11) like the example of manufacture of the amount component of <example of manufacture of carboxyl group content vinyl resin (C-11)> giant molecules (A-1). Results, such as the molecular weight distribution and the acid number, are shown in Table 1.

[0155] After nitrogen fully permutes the inside of a container, supplying and agitating the xylene 300 section in a <example of manufacture of glycidyl group content vinyl resin (D-1)> 4 opening flask, a temperature up is carried out and it is made to flow back.

[0156] After the mixed liquor of the styrene 75 section, the acrylic-acid-n-butyl 18 section, the glycidyl methacrylate 7 section, and the G tert-butyl peroxide 2 section was dropped over 4 hours under this reflux, it held for 2 hours, the polymerization was completed, and distillation distilling off of the solvent was carried out under reduced pressure. Thus, glycidyl group content vinyl resin (D-1) was obtained.

[0157] **** for 3 sections and glycidyl group content vinyl resin (D-2) were obtained for the styrene 75 section, the acrylic-acid-n-butyl 21 section, the glycidyl methacrylate 4 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of <example of manufacture of glycidyl group content vinyl resin (D-2)> glycidyl group content vinyl resin (D-1). The result of the molecular weight distribution and epoxy value is shown in Table 2.

[0158] **** for the 1.5 sections and glycidyl group content vinyl resin (D-3) were obtained for the styrene 75 section, the acrylic-acid-n-butyl 18 section, the glycidyl methacrylate 7 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of <example of manufacture of glycidyl group content vinyl resin (D-3)> glycidyl group content vinyl resin (D-1). The result of the molecular weight distribution and epoxy value is shown in Table 2.

[0159] **** for the 0.5 sections and glycidyl group content vinyl resin (D-4) were obtained for the styrene 75 section, the acrylic-acid-n-butyl 20 section, the glycidyl methacrylate 5 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of <example of manufacture of glycidyl group content vinyl resin (D-4)> glycidyl group content vinyl resin (D-1). The result of the molecular weight distribution and epoxy value is shown in Table 2.

[0160] **** for 2 sections and glycidyl group content vinyl resin (D-5) were obtained for the styrene 70 section, the

acrylic-acid-n-butyl 15 section, the glycidyl methacrylate 15 section, and an initiator 1 like the example of manufacture of <example of manufacture of glycidyl group content vinyl resin (D-5)> glycidyl group content vinyl resin (D-1). The result of the molecular weight distribution and epoxy value is shown in Table 2.

[0161] The wax used in the <wax> example is a thing as shown in Table 3.

[0162] The <example of manufacture of magnetic-oxide-of-iron particle> magnetic-oxide-of-iron particle made magnetite particles generate, having added the salt of the element which exists in the interior to the magnetite generate time, and adjusting pH to it, and obtained the magnetic-oxide-of-iron particles 1-5 shown in Table 4. The magnetic-oxide-of-iron particle 2 added phosphate, the magnetic-oxide-of-iron particle 4 added magnesium salt for silicate, and the magnetic-oxide-of-iron particles 1 and 3 generated magnetite particles. Magnetite particles were made to generate without adding especially a salt, the zirconium salt was added after that, pH adjustment was carried out, the zirconia was deposited on the magnetite-particles front face, and the magnetic-oxide-of-iron particle 5 was obtained.

[0163] The glycidyl group content vinyl resin 7 section (equivalent to 2.5 mols at a glycidyl group compounding ratio) obtained in the carboxy group content vinyl resin 93 section and the example D-3 of manufacture which were acquired in the example C-1 of [example 1] manufacture was kneaded at 180 degrees C after mixing with the Henschel mixer at the 2 shaft kneading extruder, cooling grinding was carried out, and binding resin 1 was obtained.

[0164]

- The above-mentioned binding resin 1 The 100 sections - magnetic-oxide-of-iron particle 1 The 90 sections - wax e The four sections - azo system iron complex compound A The two sections [0165] After front-mixing the above-mentioned ingredient with a Henschel mixer, melting kneading was carried out with the 2 shaft kneading extruder set as 130 degrees C.

[0166] After cooling the obtained kneading object and carrying out coarse grinding by the cutter mill, with the pulverizer using a jet stream, it ground, the obtained pulverizing powder was classified using the hyperfractionation classifier using the Coanda effect, and the toner particle with a weighted mean particle size of 6.5 micrometers was obtained. To the toner particle 100 section, methanol WETTA kinky thread tee 80% which carried out hydrophobing processing by hexamethyldisilazane 15 mass % and dimethyl silicone 15 mass %, the hydrophobic silica pulverized coal 1.2 section of 120m²/[of BET specific surface areas] g and the strontium titanate 1.0 section were ***** (ed) outside, and negative electrification nature toner No.1 was prepared.

[0167] A toner internal formula and a physical-properties value are described in Table 5.

[0168] The commercial LBP printer (LBP-930, Canon, Inc. make) was converted into one 1.5 times the print speed of this for this toner No.1, and the print trial of 10,005 omasums was performed in the environment of 15 degrees C and 10%RH, and 30 degrees C and the environment of 80%RH. Furthermore, this fixing assembly of LBP-930 for which the hot calender roll fixing assembly is used was taken out to the exterior, it operated also out of the printer, a setup of fixing roller temperature to arbitration was enabled, and evaluation of fixable and offset-proof nature was performed using the external fixing assembly which converted process speed so that it might become 235 mm/sec. Moreover, the fixing assembly of the LBP printer (LBP-430, Canon, Inc. make) of marketing which is using the anchorage device which consists of a pressurization member which sticks record material on a heating object through a film was taken out to the exterior, it operated also out of the printer, a setup of fixing film temperature to arbitration was enabled, and evaluation of fixable and offset-proof nature was performed using the external fixing assembly which converted process speed so that it might become 140 mm/sec. The evaluation result is shown in Table 6 thru/or 8.

[0169] "Fixable" applied the load of through and 50 g/cm² to the fixing assembly which carried out temperature control of two kinds of images, solid black and a halftone, to 150 degrees C, carried out rubbing of the fixing image in SHIRUBON paper, and evaluated it by the decreasing rate (%) of the image concentration in rubbing order. Moreover, the decreasing rate (%) of image concentration before and after stick a polyester tape on the fixing assembly which carried out temperature control of the image of solid black to 180 degrees C on through and its fixing image, applying the load of 50 g/cm² similarly from it, carrying out rubbing in SHIRUBON paper, removing a tape after that and removing a tape estimated "fixable [by tape stripping]." About "bending fixable", it lets the image of solid black pass first to the fixing assembly which carried out temperature control to 170 degrees C. And in order to bend the fixing image to a lengthwise direction and to put a fixed pressure, it lets it pass to the fixing assembly of the room temperature condition which temperature control has not required. Next, it lets it pass to the fixing assembly which bends a fixing image in an aperture longitudinal direction once, and temperature control has not required similarly. And the load of 50 g/cm² was applied to the part which the length on a fixing image and a horizontal fold intersected, rubbing was carried out in SHIRUBON paper, and the decreasing rate (%) of the image concentration in rubbing order estimated.

[0170] (Valuation basis)

O More than less than [:10%] **:10%, more than less than [20%] x:20% [0171] "Offset-proof nature" printed out the sample image of about 5% of image side moments, and evaluated it by extent of the dirt on the image of 3000 sheets after.

[0172] (Valuation basis)

O :fitness **: dirt generating which influences the extent x:image which becomes dirty slightly [0173] "Image concentration" used the SPI filter with the Macbeth densimeter (made in Macbeth), performed reflection density measurement, and measured the image of 5mm angle. "Fogging" was performed using the reflection density meter (RIFUREKUTO meter model TC-6DS Tokyo Denshoku Co., Ltd. make), set reflective average concentration of the

imprint material before Ds and image formation to Dr for the white section reflection density worst value after image formation, and evaluated fogging by making Ds-Dr into the amount of fogging. Fogging control has a good direction with few numeric values. As evaluation of "image quality", 100 isolated dot image formation is carried out, and whether how many of 100 pieces were able to be expressed estimates. The direction with many dot reappearance can call it high definition.

[0174] These evaluations were performed the first stage, after carrying out day neglect 15000-sheet outside the plane [o'clock and outside the plane].

[0175] Toner No.2-10 were produced like the example 1 by the formula of a publication to the [examples 2-10] table 5. However, about toner No.4, it did not carry out kneading beforehand carboxyl group content vinyl resin and glycidyl group content vinyl resin, but it performed pre-mixing to other raw materials and coincidence, and kneaded at 150 degrees C. Thus, the acquired physical-properties value is shown in Table 5, and the result of having carried out the same trial is shown in Table 6 thru/or 8.

[0176] By formula given in the [examples 1-7 of comparison] table 5, toner No.11-15 are produced like an example 1, and the result of having carried out the same trial is shown in Table 6 thru/or 8.

[0177]

[Table 1]

カルボキシル基含有ビニル樹脂

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
高分子量成分	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	—
低分子量成分	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	B-3	B-3	B-4	B-5	B-6	—
高/低	50/50	35/65	40/60	30/70	40/60	30/70	30/70	40/60	30/70	28/72	低分子量のみ
P1Mw	10000	10000	20000	12000	9800	7000	7000	3500	14000	18000	32000
P2Mw	300000	300000	150000	350000	200000	500000	400000	80000	300000	800000	—
使用酸モノマー	マレイン酸モノブチル			アクリル酸	アクリル酸	なし	マレイン酸モノブチル				
酸価(mgKOH/g)	0.95	0.67	0.4	0.7	0.2	0	4.5	0.2	2.3	2.2	10
Tg(°C)	57.0	55.9	56.7	57.2	55.7	57.0	57.2	55.7	59.0	59.1	58.1

[0178]

[Table 2]

グリシジル基含有ビニル樹脂

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
Mw	20200	61400	10000	1500	15000
エポキシ価(eq/kg)	0.8	0.2	0.6	0.8	1.5

[0179]

[Table 3]

ワックス

	組成	融点 (°C)
ワックス a	ポリプロピレンワックス	140
ワックス b	ポリエチレンワックス	127
ワックス c	パラフィンワックス	75
ワックス d	フィッシャートロブシュワックス	101
ワックス e	高級アルコールワックス	100

[0180]

[Table 4]

磁性酸化鉄粒子

	異種元素含有量 (質量%)	B/A	Φ
磁性酸化鉄粒子 1	珪素 1.5	55	0.93
磁性酸化鉄粒子 2	燐 0.5	22	0.86
磁性酸化鉄粒子 3	珪素 3.2	77	0.93
磁性酸化鉄粒子 4	マグネシウム 1.5	27	0.86
磁性酸化鉄粒子 5	ジルコニウム 1.0	100	0.87

[0181]

[Table 5]

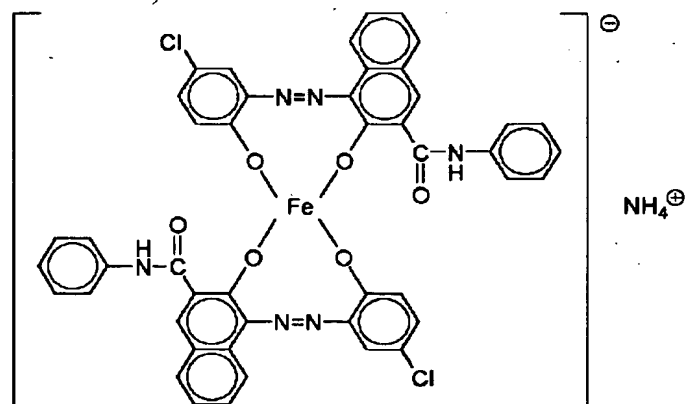
トナー物性

	実-1	実-2	実-3	実-4	実-5	実-6	実-7	実-8	実-9	実-10	比-1	比-2	比-3	比-4	比-5	比-6	比-7
トナーNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
カルボキシル基含有樹脂	C-1	C-2	C-3	C-1	C-2	C-3	C-1	C-3	C-4	C-5	C-1	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-6
グリシジル基含有樹脂	D-3	D-1	D-5	D-1	D-3	D-1	D-1	D-1	D-4	D-2	-	D-4	D-5	D-1	D-4	D-3	D-2
樹脂配合比(C/G)	93/7	95/5	99/1	91/9	94/6	97/3	90/10	99.5/0.5	90/10	99.4/0.6	100/0	75/25	99/1	75/25	70/30	60/40	90/10
グリシジル配合比(mol)	2.5	3.3	2.1	4.2	3.0	3.4	4.7	0.57	2.4	2.5	-	0.94	4.2	5.0	2.3	1.3	-
荷電制御剤	A	A	B	A	C	C	B	A	A	C	C	B	A	B	B	A	A
ワックス	e	d	a	c	d	e	b	a	e	b	d	b	a	e	b	d	e
磁性酸化鉄粒子	1	3	1	4	2	3	2	3	1	3	5	4	2	5	1	4	5
ピーク 1	1.1 万	1.3 万	1.5 万	1.2 万	1.2 万	2.0 万	1.3 万	1.9 万	1.3 万	1 万	1 万	9000	3700	1.7 万	1.7 万	3.3 万	9000
ピーク 2	32 万	30.5 万	17 万	31 万	32 万	16 万	29 万	16 万	33 万	18 万	30 万	42 万	8.2 万	33 万	80 万	-	49 万
ピーク面積比(%)	34%	20%	28%	31%	25%	32%	32%	38%	25%	30%	50%	25%	38%	27%	25%	40%	28%
T _g ($^{\circ}$ C)	58.7	57.9	58.4	57.9	58.1	57.2	58.5	56.9	58.1	57.3	57.2	57.3	56.0	60.8	58.7	58.9	58.3
THF 不溶分(%)	20%	8%	10%	17%	12%	19%	35%	5%	18%	22%	0%	3%	20%	51%	15%	55%	2%

[0182]

[Formula 16]

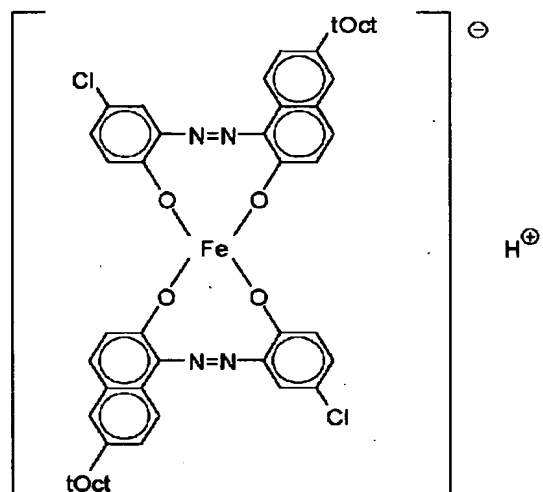
荷電制御剤 A :



[0183]

[Formula 17]

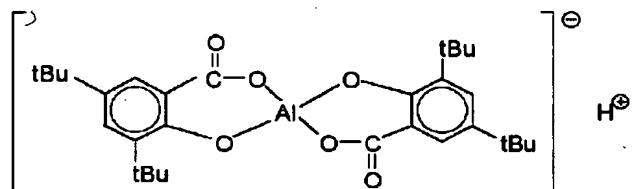
荷電制御剤 B :



[0184]

[Formula 18]

荷電制御剤 C :



[0185]

[Table 6]

高温高湿下（30℃，80％RH）における各トナーの評価結果

	初期			15000 枚耐久後			放置後		
	濃度	カブリ	画質	濃度	カブリ	画質	濃度	カブリ	画質
実施例 1	1.49	0.5	100	1.48	0.7	99	1.48	0.7	99
実施例 2	1.48	0.7	99	1.47	1.0	98	1.46	1.0	98
実施例 3	1.48	0.8	99	1.48	1.1	98	1.47	1.1	98
実施例 4	1.46	0.8	97	1.44	0.9	96	1.43	0.9	96
実施例 5	1.47	0.7	97	1.46	1.0	96	1.45	0.9	96
実施例 6	1.48	0.5	99	1.47	0.9	98	1.46	0.8	98
実施例 7	1.45	1.0	98	1.42	1.1	96	1.41	1.0	96
実施例 8	1.49	0.6	100	1.48	0.9	99	1.48	0.8	99
実施例 9	1.42	0.9	96	1.41	1.1	95	1.40	1.0	95
実施例 10	1.43	1.1	95	1.41	1.2	94	1.40	1.1	94
比較例 1	1.42	0.9	95	1.40	1.1	94	1.39	1.0	94
比較例 2	1.43	0.4	96	1.42	0.7	94	1.41	0.7	94
比較例 3	1.33	1.2	93	1.32	1.5	90	1.29	1.4	90
比較例 4	1.35	0.8	98	1.30	1.1	95	1.27	1.1	94
比較例 5	1.41	0.9	97	1.40	1.2	95	1.38	1.1	95
比較例 6	1.39	0.7	94	1.38	0.9	93	1.37	0.8	93
比較例 7	1.43	0.5	95	1.41	0.8	94	1.40	0.8	94

[0186]

[Table 7]

低温低湿下（15℃、10%RH）における各トナーの評価結果

	初期			15000 枚耐久後			放置後		
	濃度	カブリ	画質	濃度	カブリ	画質	濃度	カブリ	画質
実施例 1	1.47	0.9	100	1.47	1.1	99	1.47	1.0	99
実施例 2	1.47	1.0	99	1.46	1.2	99	1.46	1.1	98
実施例 3	1.45	1.1	98	1.45	1.3	98	1.44	1.2	98
実施例 4	1.44	1.1	97	1.43	1.2	96	1.43	1.2	95
実施例 5	1.46	1.1	97	1.44	1.5	95	1.44	1.4	95
実施例 6	1.46	0.8	100	1.44	1.4	98	1.43	1.3	96
実施例 7	1.44	1.3	96	1.42	1.7	95	1.42	1.6	94
実施例 8	1.44	1.0	97	1.44	1.1	97	1.44	1.0	97
実施例 9	1.43	1.4	97	1.41	1.8	95	1.41	1.7	95
実施例 10	1.42	1.3	96	1.40	1.7	96	1.40	1.6	96
比較例 1	1.42	1.3	95	1.40	1.5	94	1.40	1.5	94
比較例 2	1.40	1.2	94	1.39	1.6	93	1.38	1.5	93
比較例 3	1.35	2.1	92	1.34	3.0	91	1.34	3.0	90
比較例 4	1.37	2.2	91	1.35	3.8	87	1.32	3.6	85
比較例 5	1.41	1.5	95	1.40	1.9	94	1.39	1.8	93
比較例 6	1.43	1.4	93	1.42	1.8	92	1.40	1.8	91
比較例 7	1.42	1.7	94	1.41	2.0	94	1.40	1.9	93

[0187]

[Table 8]

定着性評価結果（熱ローラー定着器／低消費電力定着器）

	ベタ黒定着性	ハフトン定着性	テープ剥がし	折り曲げ	面外飛越性
実施例 1	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○
実施例 2	○/○	○/○	○/○	○/○	△/○
実施例 3	○/△	△/△	○/△	○/○	○/○
実施例 4	○/△	○/△	○/○	○/○	△/○
実施例 5	○/○	○/○	○/○	○/○	△/○
実施例 6	○/○	○/○	○/○	○/○	△/○
実施例 7	○/△	○/△	○/△	○/△	○/○
実施例 8	○/△	○/△	△/△	○/△	△/○
実施例 9	○/△	△/△	○/△	○/○	○/○
実施例 10	○/○	○/○	○/○	○/△	○/○
比較例 1	△/×	×/×	×/×	×/×	×/×
比較例 2	△/△	△/×	×/×	△/×	×/△
比較例 3	△/○	△/△	△/○	△/△	×/×
比較例 4	△/○	×/△	△/△	×/×	○/○
比較例 5	○/△	×/×	△/△	△/×	○/△
比較例 6	△/○	×/×	△/○	×/△	○/○
比較例 7	△/○	△/○	△/○	×/×	×/×

[0188]

[Effect of the Invention] According to this invention, even if are not concerned with the configuration of a fixing assembly, but low-temperature fixing is possible, it excels in offset-proof nature, and an image defect does not arise in the passage of time or neglect, but it uses it under damp with the toner which has binding resin of the above-mentioned configuration, and it uses it under highly humid, it is stabilized and high image quality can be acquired.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-188383

(P2001-188383A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/083			3 2 5
9/097			3 0 1
9/08	3 6 5		3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平11-372740

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 山崎 克久

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 大久保 信之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着器の構成に関わらず、低温定着が可能であり、耐オフセット性に優れ、高湿下及び低湿下で使用しても高い画像品質が安定して得られ、経時において画像欠陥を生じない乾式トナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、荷電制御剤及び離型剤を有する乾式トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂を含有し、該カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価は0.1～1mg KOH/gであり、該トナーのテトラヒドロフラン (THF) 可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される分子量分布において、分子量4,000～30,000に少なくとも一つのピークを有し、さらに分子量100,000～500,000に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有し、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5～40%の割合であり、トナー中の結着樹脂成分中にTHF不溶分を5～50質量%含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、荷電制御剤及び離型剤を有する乾式トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂を含有し、該カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価は0.1～1mg KOH/gであり、

該トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量4,000～30,000に少なくとも一つのピークを有し、さらに分子量100,000～500,000に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有し、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5～40%の割合であり、

トナー中の結着樹脂成分中にTHF不溶分を5～50質量%含有することを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量4,000～30,000に少なくとも一つのピークを有し、さらに分子量100,000～350,000に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有することを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

【請求項3】 該トナー中の結着樹脂成分中にTHF不溶分を5～35質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の乾式トナー。

【請求項4】 該結着樹脂のカルボキシル基が、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸の少なくとも一種以上から選択される酸モノマーから生成されたものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項5】 該グリシジル基含有ビニル樹脂は、重量

平均分子量が5,000～30,000で、かつ、エポキシ価が0.1～1eq/kgであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項6】 該結着樹脂が、該カルボキシル基含有ビニル樹脂中のカルボキシル基1モル当たり、グリシジル基として1～4モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂を配合してなることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項7】 該結着樹脂中のカルボキシル基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂が反応していることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項8】 該着色剤が磁性酸化鉄であり、結着樹脂100質量部に対し20～200質量部含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項9】 該磁性酸化鉄が鉄元素基準で異種元素を0.05～10質量%で含有している磁性酸化鉄微粒子であることを特徴とする請求項8に記載の乾式トナー。

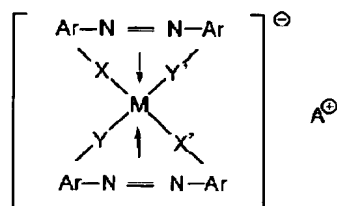
【請求項10】 該磁性酸化鉄の鉄元素溶解率が20質量%までに存在する異種元素の含有量Bと該磁性酸化鉄の異種元素の全含有量Aとの比 $(B/A) \times 100$ が40%以上であることを特徴とする請求項8又は9に記載の乾式トナー。

【請求項11】 該磁性酸化鉄が球形度 (Ψ) が0.8以上を有することを特徴とする請求項8乃至10のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項12】 該荷電制御剤が、下記（I）式で示されるアゾ系金属錯体化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の乾式トナー。

【化1】

式 (I) :

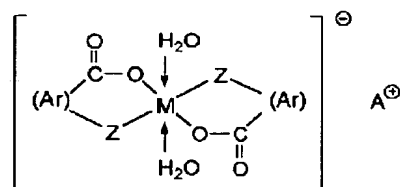


[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、X, X', Y及びY'は—O—, —CO—, —NH—または—NR— (Rは炭素数1～4のアルキル基)を示し、A[⊕]は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

【請求項13】 該荷電制御剤が、下記 (II) 式で示される塩基性有機金属化合物を含有することを特徴とす

る請求項1乃至11のいずれかに記載の乾式トナー。
【化2】

式 (II) :

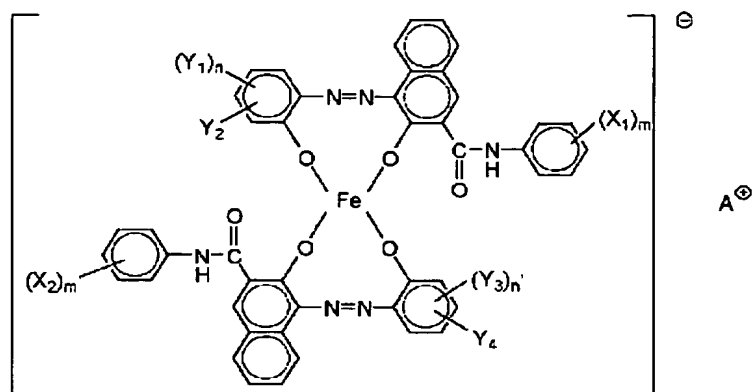


[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Zr, Zn, Si, B又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、Zは—O— 或いは $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 示し、A[⊕]はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、水素イオン、脂肪族アンモニウムイオン

又はそれらの混合イオンを示す。
【請求項14】 該荷電制御剤が、下記 (III) 式で示されるアゾ系鉄錯体化合物を含有することを特徴とす

る請求項1乃至11のいずれかに記載の乾式トナー。
【化3】

式 (Ⅲ) :

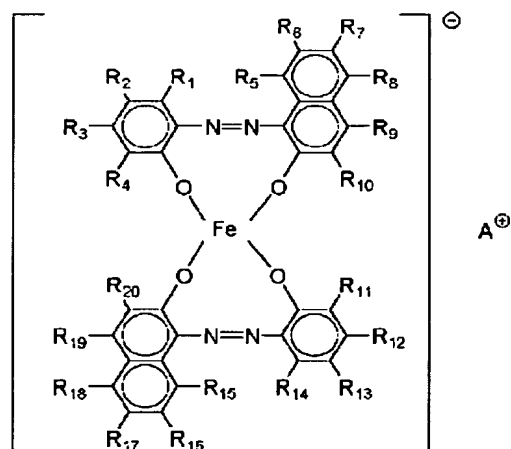


[式中、 X_1 及び X_2 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なっても良く、 m 及び m' は 1～3 の整数を表し、 Y_1 及び Y_3 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、炭素数 2～18 のアルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を表し、 Y_1 と Y_3 は異なっても良く、 n 及び n' は 1～3 の整数を表し、 Y_2 及び Y_4 は水素原子又はニトロ基を表し、 A^\oplus はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

【請求項 15】 該荷電制御剤が、下記 (Ⅳ) 式で示されるアゾ系鉄錯体化合物を含有することを特徴とする

請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の乾式トナー。
【化 4】

式 (Ⅳ) :



[式中、 $R_1 \sim R_{20}$ は水素、ハロゲン、アルキル基を表し、 A^\oplus はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

【請求項 16】 該離型剤が結着樹脂 100 質量部に対し 0.2～20 質量部含有していることを特徴とする請求

項 1 乃至 15 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 17】 該離型剤の融点が 65～160℃であ

ることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の乾式トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電荷像を顕像化するための画像形成方法及びトナージェットに使用される乾式トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されているごとく多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って、可視像とし、必要に応じて紙などの転写材料にトナーを転写させた後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものであり、そして転写せず感光体上に残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年このような複写装置は、より小型化、より軽量化してより高速化、より高信頼性が厳しく迫られてきている。また、単なる一般に言うオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機ということだけでなく、コンピューターの出力としてのデジタルプリンターあるいはグラフィックデザイン等の高細密画像のコピー用に使われはじめた。そのため、画質としてより高精細、高画質が求められており、その結果トナーに要求される性能もより高度になってきた。

【0004】ところで、デジタルプリンター及び高細密画像のコピーにおいてトナーに要求される性能のうち最も重要なものに、定着性能がある。

【0005】定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

【0006】加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は、熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートを汚すことがある（オフセット現象）。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることは熱ローラー定着方式の必須条件の一つとされている。

【0007】また、最近、熱ローラーにかわり、加熱体

に対向圧接し、かつ、フィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材からなる定着装置が実用化されており、熱効率的にも有利になっているが、トナー表面を熔融するためオフセット現象はさらに生じやすくなり、これを防止することがより必要となっている。

【0008】また、定着工程においても、ウェイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するために、トナーとしては、より低温定着を実現できる設計が求められる。

【0009】オフセット防止の提案の一つとして、架橋剤を添加させた系についての提案が多くなされている。

【0010】特公昭51-23354号公報には、架橋剤と分子量調整剤を加え、適度に架橋されたビニル重合体からなるトナーが提案されている。特公昭55-6805号公報には、 α 、 β 不飽和エチレン系単量体を構成単位とした、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5～4.0となるように分子量分布を広くしたトナーが提案されている。

【0011】確かに、これらのトナーは、分子量分布の狭い単一の樹脂からなるトナーに比べて、定着下限温度（定着可能な最も低い温度）とオフセット温度（オフセットが発生しはじめる温度）の間の定着可能温度範囲は広がるものの、十分なオフセット防止性能を付与した場合には、その定着温度を十分低くすることが難しい。反対に低温定着性を重視すると、オフセット防止性能が不十分となるという問題が存在していた。

【0012】これらビニル樹脂に代えて、低温定着性という点で本質的にビニル樹脂よりも優れているとされているポリエステル樹脂に架橋を施し、更にオフセット防止剤を加えたトナーが特開昭57-208559号公報に提案されている。このトナーは低温定着性及びオフセット防止性ともに優れたものであるが、トナーの生産性（粉碎性）という点で問題がある。

【0013】更に特開昭56-116043号公報では、反応性ポリエステル樹脂の存在下でビニル単量体を重合し、重合の過程で架橋反応、付加反応、グラフト化反応を介して高分子化させた樹脂を用いたトナーが提案されている。

【0014】このような架橋されたビニル系重合体、或はゲル分をトナー中に含有するトナーは、確かに耐オフセット性において良好化する。しかし、トナー中に含有させるにあたり、トナー原材料としてこの架橋されたビニル重合体を用いるとトナー製造時の熔融混練時に、重合体中の内部摩擦が非常に大きくなり、大きなせん断力が重合体にかかる。このために、多くの場合、分子鎖の切断が起こり、熔融粘度の低下を招き、耐オフセット性に悪影響を与える。

【0015】そこでこれを解決するために、特開昭55-90509号公報、特開昭57-178249号公報、特開昭57-178250号公報及び特開昭60-

4946号公報では、カルボン酸を有する樹脂と金属化合物をトナー原材料として用い、溶融混練時に加熱反応させ、架橋重合体を形成させてトナー中に含有させている。

【0016】特開昭63-214760号公報、特開昭63-217362号公報及び特開昭63-217363号公報では、ビニル系重合体と、さらに特異な半エステル化合物とを必須構成単位とするビニル系樹脂と多価金属化合物とを反応せしめ、架橋を施すことが提案されている。

【0017】特開昭63-214760号公報、特開昭63-217362号公報及び特開昭63-217363号公報では、低分子量と高分子量の2群に分かれた分子量分布を形成し、低分子量側に含有せしめた特異な半エステル化合物のカルボキシル基と多価金属イオンとを反応せしめることが提案されている。

【0018】しかしながら、いずれの架橋剤を用いた場合においても、耐オフセット性と低温定着性の両方を満足するには未だ不十分であり改良が必要である。

【0019】また、特開平6-11890号公報、特開平6-222612号公報、特開平9-319140号公報、特開平10-87837号公報、特開平10-90943号公報には、カルボキシル基含有樹脂とグリシジル基含有樹脂を含む結着樹脂中において、分子量分布、酸価及びそれぞれの樹脂の存在量を制御し、定着性、耐オフセット性及び耐ブロッキング性のバランスを大幅に改善するということが提案されている。

【0020】これらの提案は耐オフセット性と耐ブロッキング性を改善させるという効果は示すが、現像性が未だ不十分であり、定着性については近年求められる高速複写系及び低消費電力な定着方法を実現した機械においては未だ不十分である。即ち、複写スピードがより高速になると、定着時の加熱温度や加圧力が従来と同程度でも、記録材が定着器を通過する時間が短縮される。つまり記録材にかかるトータル熱量（仕事量）としては減少される方向であり、トナーとしてもさらなる定着性の改良が不可欠である。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解消した乾式トナーを提供することにある。

【0022】本発明の目的は、定着器の構成に関わらず、低温定着が可能であり、耐オフセット性に優れ、高湿下及び低湿下で使用しても高い画像品質が安定して得られ、経時において画像欠陥を生じない乾式トナーを提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明は少なくとも結着樹脂、着色剤、荷電制御剤及び離型剤を有する乾式トナーにおいて、該結着樹脂が、少なくともカルボキシル基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂を含有

し、該カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価は0.1～1mg KOH/gであり、該トナーのテトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量4,000～30,000に少なくとも一つのピークを有し、さらに分子量100,000～500,000に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有し、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5～40%の割合であり、トナー中の結着樹脂成分中にTHF不溶分を5～50質量%含有することを特徴とする乾式トナーに関する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明者らは、結着樹脂として、①カルボキシル基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂を含有し、該カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価が0.1～1mg KOH/gであり、②GPCにより測定される分子量分布において、分子量4,000～30,000に少なくとも一つのピークを有し、さらに分子量100,000～500,000に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有し、分子量100,000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5～40%の割合であり、③THF不溶分を5～50質量%含有する結着樹脂を有するトナーが、定着器の構成に関わらず、低温定着が可能であり、耐オフセット性に優れ、高湿下及び低湿下で使用しても高い画像品質が安定して得られ、経時において画像欠陥を生じないということを見出した。

【0025】本発明中の結着樹脂は、グリシジル基含有ビニル樹脂成分中のグリシジル基が結着樹脂中のカルボキシル基と開環付加反応し架橋構造を形成する。そして、この架橋構造が耐オフセット性を向上させている。しかし、それらの効果だけではなく、定着器の構成に関わらず、低温定着が可能であり、高湿下及び低湿下で使用しても高い画像品質が安定して得られ、経時において画像欠陥を生じない乾式トナーが得られた。

【0026】これは、カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価を0.1～1mg KOH/gに設計することで、結着樹脂の架橋点間距離を大きくし、耐オフセット性に効果のあるグリシジル基とカルボキシル基との架橋構造を低温定着性に影響を与えない程度にコントロールすることができるためである。また、架橋構造にならず枝分かれ構造を有するようになり、それらのからみ合いにより柔軟性はあるが粘りのあるポリマー状態となり、定着画像が折り曲げに対して強くなる。さらに定着性と耐オフセット性を高度に両立できるようになる。また、一般に耐オフセット性を向上させると、ベタ部の定着性には影響はないがハーフトーンやドット部、ライン部の定着性に劣るようになるのに対し、本発明のトナーは、これらの定着性も優れた状態で耐オフセット性を向上させることができる。

【0027】さらに、グリシジル基として1～4モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂をカルボキシル基含有ビニル樹脂と配合することで、架橋構造をとらない残存グリシジル基含有ビニル樹脂成分や残存グリシジル基が、定着性を向上させる樹脂成分や樹脂官能基として効果的に働くことができる。更に、転写材との接触性が強くなり、擦りばかりでなく、テープはがしに対する定着性も良好になる。

【0028】また、結着樹脂中の残存グリシジル基と離型剤、磁性体、顔料、荷電制御剤等の原料との良好な相溶性あるいは上記に示したようにして得られた枝分かれ構造や架橋構造によって生じるトナー粒子製造時の熔融混練時におけるマイルドではあるが、しっかりと負荷のかかる混練シェアが、トナー粒子中における離型剤、磁性体、顔料、荷電制御剤等の原料の分散性をより一層向上させることができたためであると考えられる。

【0029】即ち、カルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価を0.1～1mg KOH/gにすることを特徴とし、好ましくは、グリシジル基として1～4モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂を結着樹脂中に配合することにより、帯電の均一化と帯電の耐久安定性が得られたといえる。

【0030】本発明のグリシジル基含有ビニル樹脂は、カルボキシル基含有ビニル樹脂中のカルボキシル基1モル当たり、グリシジル基として1～4モル、好ましくは1.5～3モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂を配合していることが良い。

【0031】グリシジル基が1モル未満の場合、結着樹脂中のグリシジル基がカルボキシル基よりも少ないため、架橋点が少なくなり、グリシジル基含有ビニル樹脂を結着樹脂中に配合した場合でも耐オフセット性に十分効果がみられるだけの架橋構造を形成しにくくなる。さらに、架橋構造によって生じるトナー粒子製造時の熔融混練時における混練シェアをかけることができなくなるため、トナー粒子中における離型剤、磁性体、荷電制御剤等の原料の分散性が悪化し、現像性に影響を及ぼすようになる。さらに、結着樹脂中に残存カルボキシル基が存在するため、そのカルボキシル基が原因となって、帯電の均一化や帯電の耐久安定性に影響が出てくる。一方、4モルを超えると、結着樹脂中のカルボキシル基とグリシジル基の反応によって、耐オフセット性に効果がみられるだけの架橋構造を得ることはできるものの、架橋構造を形成しなかった残存グリシジル基含有ビニル樹脂が過剰に存在するため、結果として結着樹脂中の低分子量成分や残存グリシジル基が必要以上に増加してしまい、現像剤担持体等へのトナーの付着が起り、現像性への影響が出る場合がある。

【0032】つまり、上記に説明した結着樹脂中のカルボキシル基含有ビニル樹脂の酸価とグリシジル基含有ビニル樹脂の含有量の組み合わせによって、低温定着性の向

上や耐オフセット性の向上だけでなく、現像性の良好なトナーが得られるわけである。

【0033】また、酸価が1mg KOH/gよりも大きい場合、結着樹脂主鎖の架橋点間距離が短くなり、グリシジル基含有ビニル樹脂を結着樹脂中に配合した場合に架橋反応の進行とともに架橋構造成分の多い高分子量成分あるいは、THF不溶分が増加する。その結果、低温定着性と耐オフセット性のバランスや折り曲げへの抵抗力に影響を及ぼすようになる。また、混練工程においてのシェアのかかり方が急激となり材料分散性向上への効果が減少する。つまり、酸価が1mg KOH/gよりも大きい場合、低温定着性や耐オフセット性に影響を与えない架橋枝分かれ構造に反応をコントロールすることが難しくなる。酸価が0.1mg KOH/g未満の場合は、架橋点間距離が開き過ぎるため、グリシジル基含有ビニル樹脂を結着樹脂中に配合した場合でも耐オフセット性に十分効果がみられるだけの架橋構造を形成することができなくなる。さらに、架橋構造によって生じるトナー粒子製造時の熔融混練時における混練シェアをかけることができなくなるため、トナー粒子中における離型剤、磁性体、荷電制御剤等の原料の分散性が悪化し、現像性に影響を及ぼすようになる。

【0034】本発明において、結着樹脂の酸価は以下の方法により求める。

【0035】＜酸価の測定＞基本操作はJIS K-0070に準ずる。

- 1) 結着樹脂の粉砕品0.5～2.0(g)を精秤し、結着樹脂の重さW(g)とする。
- 2) 300(ml)のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール(4/1)の混合液150(ml)を加え溶解する。
- 3) 0.1規定のKOHのメタノール溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する(例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(win work station)とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。)
- 4) この時のKOH溶液の使用量S(ml)とし、同時にブランクを測定しこの時のKOH溶液の使用量をB(ml)とする。
- 5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

【0036】酸価(mg KOH/g) = ((S-B) × f × 5.61) / W

【0037】また、本発明のトナーは、THF可溶分のGPCによる分子量分布で分子量4,000～30,000の領域に少なくとも一つのピークが存在し、分子量100,000～500,000の領域に少なくとも一つのピークあるいはショルダーを有していることを特徴とし、好ましくは分子量5,000～20,000の領域に少なくとも一つのピークが存在し、分子量100,

000~350, 000の領域に少なくとも一つのピークあるいはショルダーが存在しているものが良い。

【0038】分子量4, 000~30, 000の領域に少なくとも一つのピークを持つことにより、良好な低温定着性及び耐ブロッキング性を達成できる。ピークが4, 000未満の場合には耐ブロッキング性が悪化し、分子量30, 000を超える場合には十分な定着性を得ることができない。また、分子量100, 000~500, 000の領域に少なくとも一つピークあるいはショルダーを持つことにより、カルボキシル基とグリシジル基が反応し架橋成分が生成した場合あるいは全く反応が起こらない場合でも低温定着性を損なうことなく、良好な耐オフセット性が達成される。ピークが100, 000未満の場合には耐オフセット性に対して十分な効果を得ることができず、500, 000を超える場合は耐オフセット性に対しては十分な効果を得ることができるが、低温定着性に悪影響が出る。さらに、分子量分布において、このようなピークを有しない場合、樹脂として適度な弾性を持てなくなるため、トナー製造時の熔融混練時に混練シェアをかけることができず、材料の分散性が悪化し、定着性、耐久安定性ともに悪化する。

【0039】また、分子量100, 000以上のピーク面積が全体のピーク面積に対して5~40%の割合であることが望ましく、より好ましくは10~35%が良い。ピーク面積が5%未満の場合、トランスペアレンシー（トラペン）からトナーが剥離しやすく、一方40%を超える場合には、十分な定着性を達成することができない。尚、本発明において、全体のピーク面積とは、分子量500以上の領域のピーク面積をいう。

【0040】トナー中の結着樹脂中のTHF不溶分は5~50質量%含有するとき、定着ローラーなどの加熱部材からの良好な離型性を発現する。特に高速機に適用された場合、定着ローラーなどの加熱部材へのトナーのオフセット量が低減する効果がある。トナー中の結着樹脂中のTHF不溶分は好ましくは5~35質量%存在しているものが良い。5質量%未満の場合には、上記効果が発現しにくく、50質量%を超える場合には、定着性が悪化するだけでなく、トナー中において帯電性が不均一になる傾向にある。

【0041】また、本発明のトナーのガラス転移温度（T_g）は50~70℃が好ましい。T_gが50℃未満の場合は耐ブロッキング性が悪化し、70℃を超える場合は定着性が悪化する。

【0042】本発明において、トナー及び結着樹脂のTHF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

【0043】＜GPCによる分子量分布の測定＞40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定

する。試料の分子量測定にあたっては試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント値との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製あるいは昭和電工社製の分子量が10²~10⁷程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。なお、カラムをしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H（H_{XL}）、G2000H（H_{XL}）、G3000H（H_{XL}）、G4000H（H_{XL}）、G5000H（H_{XL}）、G6000H（H_{XL}）、G7000H（H_{XL}）、TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0044】試料は以下の様にして作製する。

【0045】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ（試料の合一体が無くなるまで）、更に12時間以上静置する。その時THF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.2~0.5μm、例えばマイシヨリディスクH-25-2（東ソー社製）などが使用できる。）を通過させたものをGPCの試料とする。また、試料濃度は、樹脂成分が、0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0046】本発明において、トナー中の樹脂成分のTHF不溶分及び原料結着樹脂のTHF不溶分は以下のようにして測定される。

【0047】＜THF不溶分の測定＞結着樹脂及びトナー0.5~1.0gを秤量し（W1g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙社製No. 86R）を入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて10時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分溶液をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する（W2g）。トナー中の樹脂成分以外の重さを求める（W3g）。THF不溶分は下記式から求められる。

【0048】

【数1】

$$\text{THF不溶分}(\%) = \frac{(W1 - (W3 + W2))}{W1 - W3} \times 100$$

【0049】本発明において、結着樹脂はカルボキシル基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂が反応した樹脂を含有する。この両者を反応させる場合、この反応は結着樹脂製造時あるいはトナー製造時のいずれで行われても良い。

【0050】本発明の特徴とするカルボキシル基含有ビニル樹脂を得るためには、高分子量成分の酸価は高く、

低分子量成分の酸価は低くする設計が好ましい。これは、高分子量成分に選択的に反応を起こさせ、低温定着性に影響を与えず、耐オフセット性を向上させるためである。

【0051】本発明のカルボキシル基含有ビニル樹脂を得るためには、高分子量成分、低分子量成分共にビニル系重合体のモノマーとして以下のものを用いることができる。

【0052】例えば、マレイン酸、シトラコン酸、ジメチルマレイン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、及びこれらの無水物；フマル酸、メタコン酸、ジメチルフマル酸；などの不飽和二塩基酸、無水物モノマー。更に上記不飽和二塩基酸のモノエステル。また、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸及びこれらの無水物；上記 α 、 β -不飽和酸間の無水物及び、低級脂肪酸との無水物；などの α 、 β -不飽和酸、これらの無水物モノマー。アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸及びこれらの無水物、モノエステル。これらの中でも、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、マレイン酸無水物が本発明の結着樹脂を得るモノマーとして特に好ましく用いられる。

【0053】更にビニル重合体のコモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0054】例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチル脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチ

ルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；前述の α 、 β -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

【0055】これらの中でも、スチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

【0056】スチレン系共重合体が好ましい理由としては、スチレン系共重合体のポリマー鎖のところで存在するカルボキシル基が効果的にグリシジル基含有ビニル樹脂中のグリシジル基と相互作用し、離型剤、磁性体等の原料との分散性を向上させるためである。

【0057】また架橋性モノマーとしては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。

【0058】本発明に用いられる結着樹脂は、必要に応じて以下に例示する様な架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。

【0059】芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び、以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトール

リアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリレート；等が挙げられる。

【0060】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.01～5質量部程度（更に好ましくは0.03～3質量部程度）用いることが好ましい。

【0061】本発明の樹脂を製造する時の開始剤、溶剤の種類及び反応条件の選択は本発明の目的とする樹脂を得る為に重要な要素である。開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシクメン、ジ-t-ブチルパーオキシド等の有機過氧化物；アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾミノアゾベンゼン等のアゾ及びジアゾ化合物などが利用できる。

【0062】本発明に係るカルボキシル基含有ビニル樹脂の低分子量成分重合体を合成する方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくいという問題点がある。その点、溶液重合法では溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で得ることができるため、低分子量成分を得るには好ましい。

【0063】溶液重合で用いる溶媒として、キシレン、トルエン、クメン、酢酸セロソルブ、イソプロピルアルコール又はベンゼンが用いられる。スチレンモノマーを使用する場合、キシレン、トルエン又はクメンが好ましい。重合するポリマーによって溶媒は適宜選択される。反応温度としては、使用する溶媒、重合開始剤、重合するポリマーによって異なるが、通常70～230℃で行うのが良い。溶液重合においては、溶媒100質量部に対してモノマー30～400質量部で行うのが好ましい。さらに重合終了時に溶液中で他の重合体を混合することも好ましく、数種の重合体を混合できる。

【0064】また、高分子量成分重合体を合成する方法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相（重合体と単量体からなる

油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において着色剤及び荷電制御剤等の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0065】しかし、添加した乳化剤のため重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便をさけるためには懸濁重合法が好都合である。

【0066】しかし、本発明のカルボキシル基含有ビニル樹脂中の高分子量成分重合体を合成する方法として最も好ましい方法は溶液重合法である。これは、溶液重合法が温和な条件で行えるため、架橋に必要なカルボキシル基を高分子量成分に架橋点間距離をコントロールしながら導入することができるためである。

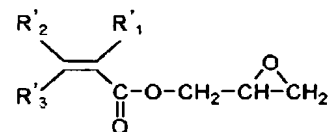
【0067】また、溶液重合法で合成した高分子成分重合体は低分子量成分重合体と混合した際にも良好な相溶性を示す。その結果、これが現像性のさらなる向上に効果をもたらすことが示されており、そのようなことから溶液重合法による合成が好ましい。

【0068】グリシジル基含有ビニル樹脂を構成するグリシジル基ユニットを有するモノマーとしては、ビニル基とエポキシ基を有する化合物であれば良く、例えば、グリシジルアルコールと不飽和カルボン酸のエステル、不飽和グリシジルエーテルなどである。例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 β -メチルグリシジル、メタクリル酸 β -メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル、アリル β -メチルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0069】特に、下記一般式で表わされるグリシジルモノマーが好ましく用いられる。

【0070】

【化5】



（式中、 R'_1 、 R'_2 及び R'_3 は、水素、アルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボキシル基及びアルコキシカルボニル基を示す。）

【0071】このようなグリシジル基ユニットを有するモノマーは単独あるいは混合して、ビニル系モノマーと公知の重合方法により共重合させることにより該グリシジル基含有ビニル樹脂を得ることができる。

【0072】グリシジル基含有ビニル樹脂は、重量平均分子量(Mw)が、好ましくは5,000乃至30,000、より好ましくは6,000乃至20,000、更

に好ましくは7,000乃至15,000であることが良い。Mwが5,000未満の場合、結着樹脂中の架橋反応において分子量が増大しても混練工程においての分子鎖切断が多く、耐オフセット性への効果が少なくなる場合がある。Mwが30,000を超える場合には、定着性に影響を及ぼすようになる場合がある。

【0073】また、グリシジル基含有ビニル樹脂は、エポキシ価が0.1乃至1.0eq/kgのものが好ましい。0.1eq/kg未満の場合、架橋反応が起こりにくく、高分子量成分やTHF不溶分の生成量が少なく、耐オフセット性への効果が減少する。1.0eq/kgを超える場合、架橋反応は起こりやすくなる反面、混練工程においての分子鎖切断が多く、耐オフセット性への効果が減少する。

【0074】グリシジル基含有ビニル樹脂のエポキシ価は、以下の方法により求める。

【0075】＜エポキシ価の測定＞基本操作はJISK-K7236に準ずる。

(1) 試料を0.5~2.0(g)を精秤し、結着樹脂の重さをW(g)とする。

(2) 300(ml)のビーカーに試料を入れ、クロロホルム10ml及び酢酸20mlに溶解する。

(3) この溶液に、臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液10mlを加える。

(4) 0.1mol/lの過塩素酸酢酸溶液を用いて、電位差滴定装置を用いて滴定する。(例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400(win works station)とABP-410電動ビュレットを用い、の自動滴定が利用できる。)

(5) この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をS(ml)とし、同時にブランクを測定し、この時の過塩素酸酢酸溶液の使用量をB(ml)とする。

(6) 次式によりエポキシ価を計算する。fは過塩素酸酢酸溶液のファクターである。

$$\text{【0076】エポキシ価 (eq/kg)} = 0.1 \times f \times (S - B) / W$$

【0077】カルボキシル基含有モノマー及びグリシジル基含有モノマーと共重合させるビニルモノマーは以下のものが挙げられる。

【0078】例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン及びp-n-ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン及びイソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリ

エン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸(2-エチルヘキシル)、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)、アクリル酸ステアリル、アクリル酸(2-クロルエチル)、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸誘導体もしくはメタクリル酸誘導体；前述のα、β-不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

【0079】これらの中でもスチレン系共重合体及びスチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

【0080】本発明に用いられる磁性体としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面あるいは内部に非鉄元素を含有するものが好ましい。

【0081】本発明に用いられる磁性体は、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。

【0082】中でもリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、カドミウム、インジウム、銀、パラジウム、金、水銀、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の

元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、第4周期の遷移金属元素が好ましい元素である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0083】これらの元素を有する磁性体は結着樹脂に対し馴染みが良く、非常に分散性が良い。

【0084】また、これらの磁性体は粒度分布が揃い、その結着樹脂への分散性とあいまって、トナーの帯電性を安定化することができる。また近年はトナー粒径の小径化が進んでおり、重量平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のような場合でも、帯電均一性が促進され、トナーの凝集性も軽減され、画像濃度の向上やカブリの改善等現像性が向上する。特に重量平均粒径 $6.0\mu\text{m}$ 以下のトナーにおいてはその効果は顕著であり、きわめて高精細な画像が得られる。重量平均粒径は $2.5\mu\text{m}$ 以上である方が十分な画像濃度が得られて好ましい。

【0085】これらの異種元素の含有率は磁性酸化鉄の鉄元素を基準として $0.05\sim 10$ 質量%であることが好ましい。更に好ましくは $0.1\sim 7$ 質量%であり、特に好ましくは $0.2\sim 5$ 質量%、更には $0.3\sim 4$ 質量%である。 0.05 質量%より少ないと、これら元素の含有効果が得られなく、良好な分散性や帯電均一性が得られなくなる。また、 10 質量%より多くなると、電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度が低くなったり、カブリが増加することがある。

【0086】また、これら異種元素の含有分布において、磁性体の表面に近い方に多く存在しているものが好ましい。例えば、酸化鉄の鉄元素溶解率が 20 質量%までに存在する異種元素の含有量 B と該磁性酸化鉄の異種元素の全含有量 A との比 $(B/A) \times 100$ が 40% 以上であることが好ましい。さらには $40\sim 80\%$ が好ましく、 $60\sim 80\%$ が特に好ましい。表面存在量を多くすることにより分散効果や電氣的拡散効果を、より向上させることが出来る。また、トナー中に含有される量としては樹脂成分 100 質量部に対して、 $20\sim 200$ 質量部、特に好ましくは樹脂成分 100 質量部に対して $40\sim 150$ 質量部が良い。

【0087】さらに、本発明で使用される磁性酸化鉄の球形度 (Ψ) が 0.8 以上であることが好ましい。球形度 (Ψ) が 0.8 より小さい場合には磁性酸化鉄の個々の粒子が、面と面で接触する形となり、粒径 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 付近の小さな磁性酸化鉄粒子では機械的せん断力をもってしても容易に磁性酸化鉄同士を引き離すことができず、そのためトナー中への磁性酸化鉄の分散が十分に行えない場合がある。

【0088】また、場合により、本発明のトナーに用いる磁性酸化鉄は、シリル化剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、チタネート、アミノシラン等で処理しても良い。

【0089】本発明の磁性酸化鉄中の元素量は、蛍光X線分析装置 SYSTEM3080 (理学電機工業(株)社製)を使用し、JIS K0119 蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定した。元素分布については、塩酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分光(ICP)により測定定量し、各元素の全溶時の濃度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めた。

【0090】磁性酸化鉄の球形度 (Ψ) は、電子顕微鏡(日立製作所H-700H)でコロジオン膜銅メッシュに処理した磁性酸化鉄の試料を用いて、加電圧 100kV にて、 $10,000$ 倍で撮影し、焼きつけ倍率 3 倍として、最終倍率 $30,000$ 倍とする。これによって、形状の観察を行い、各粒子の最大長 (μm) 及び最小長 (μm) を計測しランダムに 100 個を選び出し次式に従って計算し次いで計算値を平均したものである。

【0091】球形度 $=$ 磁性酸化鉄の最小長 (μm) / 磁性酸化鉄の最大長 (μm)

【0092】トナーに使用し得るその他の着色剤としては、任意の適当な顔料または染料が挙げられる。

【0093】例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等が挙げられる。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに十分な量が用いられる。樹脂 100 質量部に対し $0.1\sim 20$ 質量部、好ましくは $1\sim 10$ 質量部の顔料を使用することが好ましい。同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、樹脂 100 質量部に対し $0.1\sim 20$ 質量部、好ましくは $0.3\sim 10$ 質量部の染料を使用することが好ましい。

【0094】本発明に用いられる離型剤としてのワックスには次のようなものがある。例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシュアトロブシユワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；または、それらのブロック共重合物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレスイン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンタン酸エステルワックス、カスターワックスの如き脂肪酸エステルを主成分

とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部又は全部脱酸化したものが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸の如き飽和直鎖；プラシジン酸、エリオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ペヘニルアルコール、カルナubilアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪族アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ペヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0095】好ましく用いられるワックスとしては、オレフィンを高圧下でラジカル重合したポリオレフィン；高分子量ポリオレフィン重合時に得られる低分子量副生成物を精製したポリオレフィン；低圧下でチーグラ触媒、メタロセン触媒の如き触媒を用いて重合したポリオレフィン；放射線、電磁波又は光を利用して重合したポリオレフィン；高分子ポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量ポリオレフィン；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトログワックス；ジンドール法、ヒドロコール法、アーゲ法等により合成される合成炭化水素ワックス；炭素数1個の化合物をモノマーとする合成ワックス、水酸基又はカルボキシル基の如き官能基を有する炭化水素系ワックス；炭化水素系ワックスと官能基を有するワックスとの混合物；これらのワックスを母体としてスチレン、マレイン酸エステル、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸の如きビニルモノマーをグラフト変性したワックスが挙げられる。

【0096】また、これらのワックスをプレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶法を用いて分子量分布をシャープにしたもののや、

低分子量固形脂肪酸、低分子量固形アルコール、低分子量固形化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

【0097】本発明に使用するワックスは、定着性と耐オフセット性のバランスを取るために融点が65～160℃であることが好ましく、更には65～130℃であることが好ましく、特に70℃～120℃であることが好ましい。65℃未満では耐ブロッキング性が低下し、160℃を超えると耐オフセット効果が発現し難くなる。

【0098】本発明のトナーにおいては、これらのワックス総含有量は、結着樹脂100質量部に対し、0.2～20質量部で用いられ、好ましくは0.5～10質量部で用いるのが効果的である。また、悪影響を与えない限り他のワックス類と併用しても構わない。

【0099】本発明においてワックスの融点は、DSCにおいて測定されるワックスの吸熱ピークの最大ピークのピークトップの温度をもってワックスの融点とする。本発明において、ワックス又はトナーの示差走査熱量計によるDSC測定では、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0100】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴を取った後、温度測定10℃/min、温度0～200℃の範囲で降温させた後、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0101】本発明のトナーには、添加し得る着色材料として、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニンの如き顔料または染料などが使用できる。

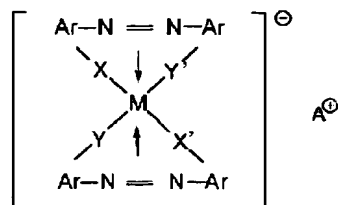
【0102】本発明のトナーは、荷電制御剤を添加して負帯電性トナーとして使用することが好ましい。

【0103】負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号公報、特公昭42-27596号公報、特公昭44-6397号公報、特公昭45-26478号公報などに記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-133838号公報に記載されているニトロフミン酸及びその塩或いはC. I. 14645などの顔料、特公昭55-42752号公報、特公昭58-41508号公報、特公昭58-7384号公報、特公昭59-7385号公報などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZn, Al, Co, Cr, Fe, Zr等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等を挙げることができる。特に分散性に優れ、画像濃度の安定性やカブリの低減に効果のある、一般式(I)で表されるアゾ系金属錯体や一般式(II)で表される塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

【0104】

【化6】

式 (I) :

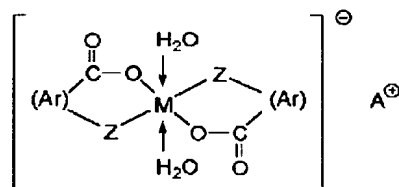


[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、X, X', Y及びY'は—O—, —CO—, —NH—または—NR—(Rは炭素数1～4のアルキル基)を示し、A[⊕]は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は脂肪族アンモニウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

【0105】

【化7】

式 (II) :



[式中、Mは配位中心金属を表し、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti, Zr, Zn, Si, B又はAlを示し、Arはアリール基、又は、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基、炭素数1～18のアルキル基及び炭素数1～18のアルコキシ基からなるグループから選択される置換基で置換されたアリール基を示し、Zは—O— 或いは $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 示し、A[⊕]はアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、水素イオン、脂肪族アンモニウムイオン

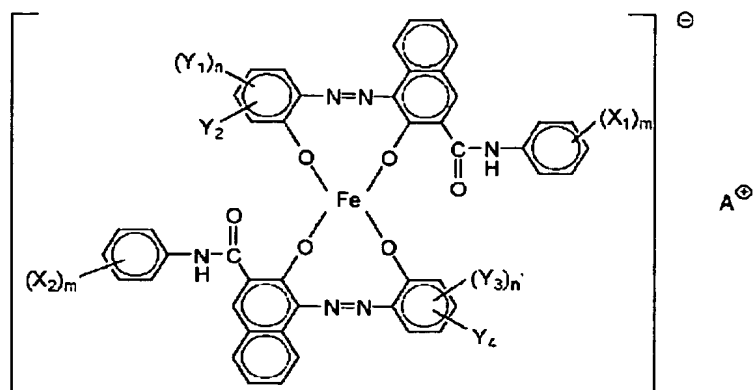
【0106】そのうち上記式(I)で表されるアゾ系金属錯体がより好ましく、とりわけ、中心金属がFeである下記式(III)あるいは(IV)で表されるアゾ系

鉄錯体が最も好ましい。

【0107】

【化8】

式 (III) :

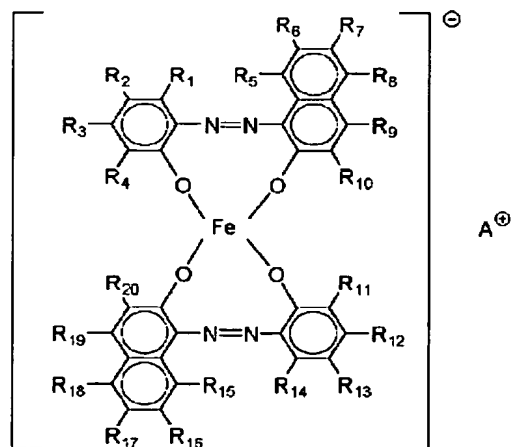


[式中、 X_1 及び X_2 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 1～18 のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、 X_1 と X_2 は同じであっても異なっても良く、 m 及び m' は 1～3 の整数を表し、 Y_1 及び Y_3 は水素原子、炭素数 1～18 のアルキル、炭素数 2～18 のアルケニル、スルホンアミド、メシル、スルホン酸、カルボキシエステル、ヒドロキシ、炭素数 1～18 のアルコキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を表し、 Y_1 と Y_3 は異なっても良く、 n 及び n' は 1～3 の整数を表し、 Y_2 及び Y_4 は水素原子又はニトロ基を表し、 A^{\oplus} はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示し、好ましくはアンモニウムイオン 75～98 モル%を有する。]

【0108】

【化9】

式 (IV) :



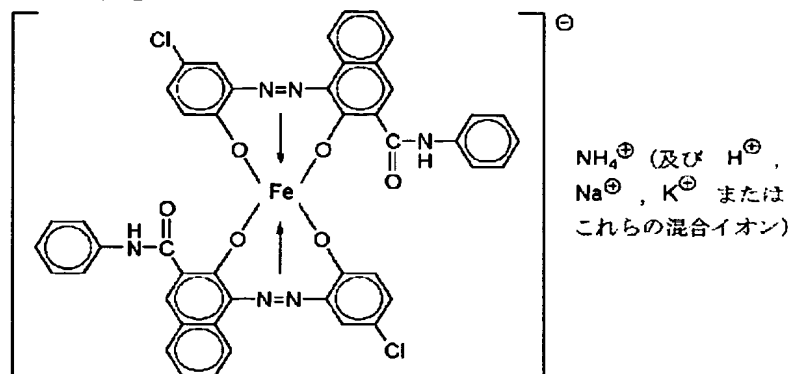
[式中、 $R_1 \sim R_{20}$ は水素、ハロゲン、アルキル基を表し、 A^{\oplus} はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン又はそれらの混合イオンを示す。]

【0109】次に、上記式 (III) で示されるアゾ系鉄錯体の具体例を下記に示す。

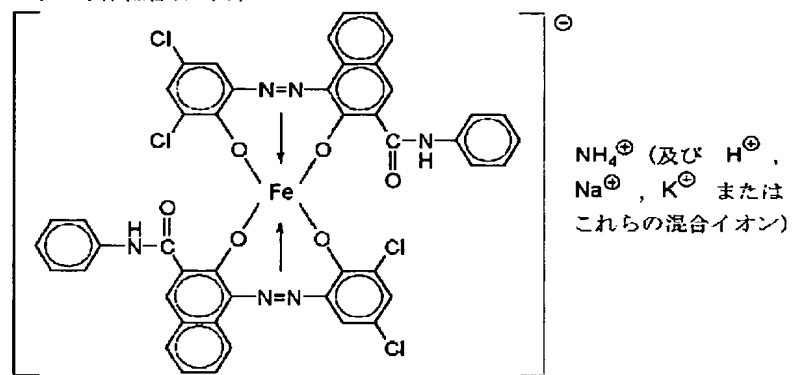
【0110】

【化10】

アゾ系鉄錯体化合物 (1) :



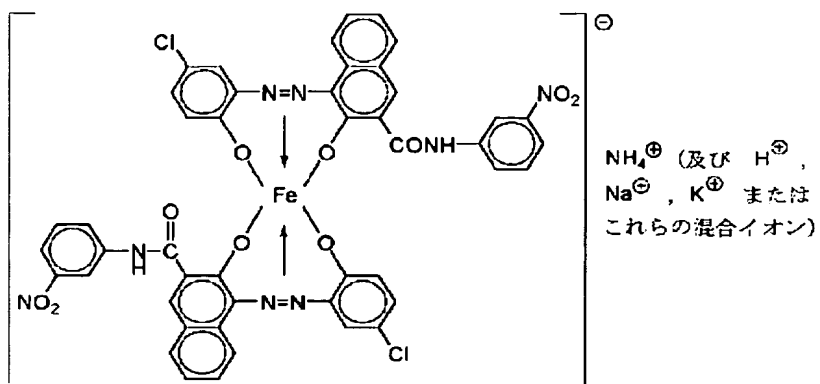
アゾ系鉄錯体化合物 (2) :



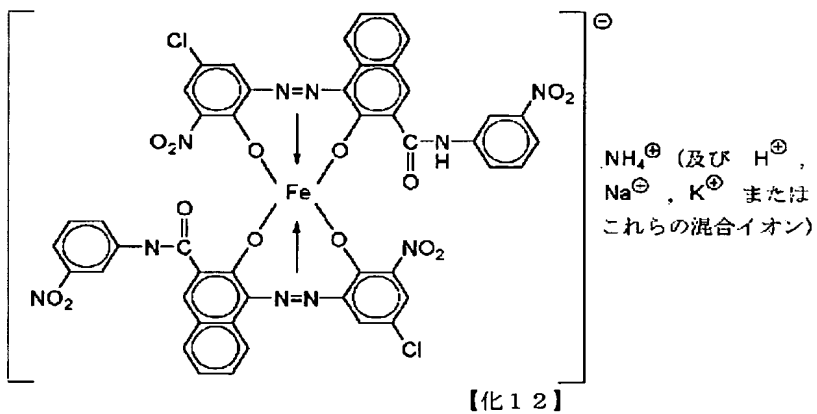
【0111】

【化11】

アゾ系鉄錯体化合物 (3) :



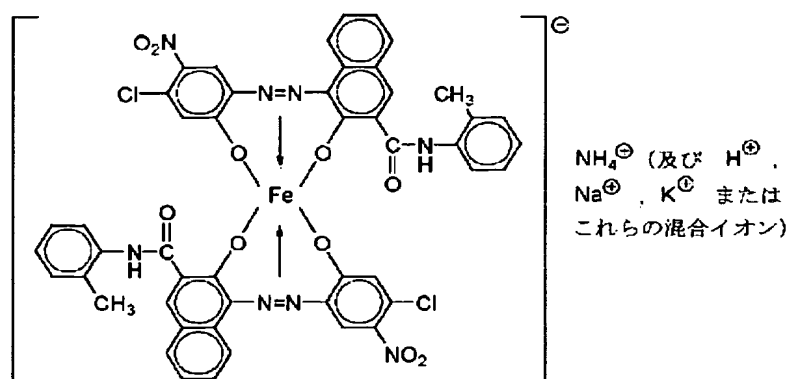
アゾ系鉄錯体化合物 (4) :



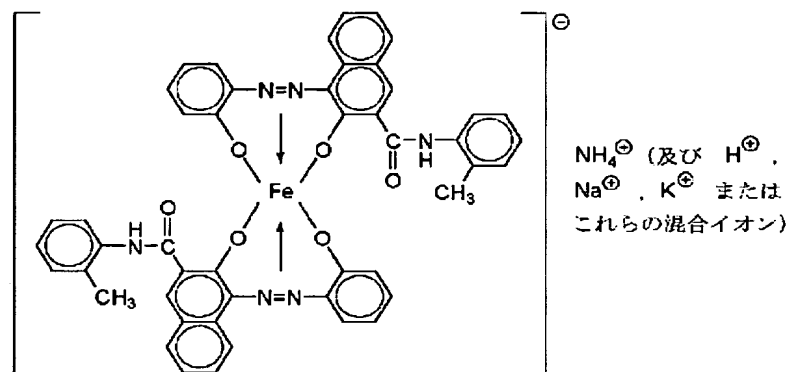
【0112】

【化12】

アゾ系鉄錯体化合物 (5) :



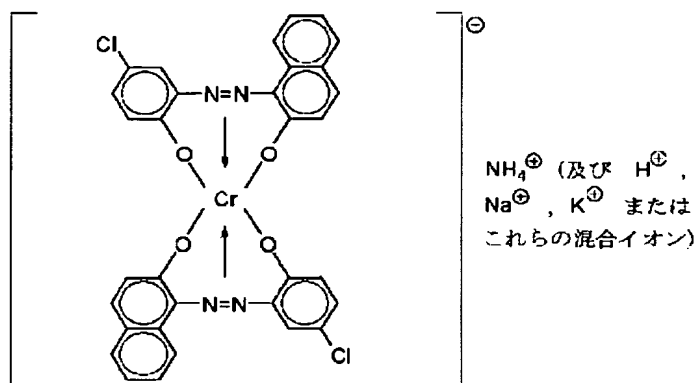
アゾ系鉄錯体化合物 (6) :



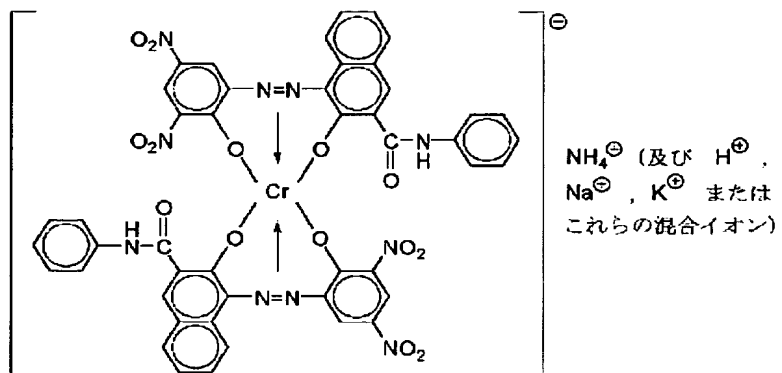
【0113】また、上記式 (I), (II), (IV) で示される荷電制御剤の具体例を以下に示す。

【0114】
【化13】

アゾ系クロム錯体化合物 (7) :



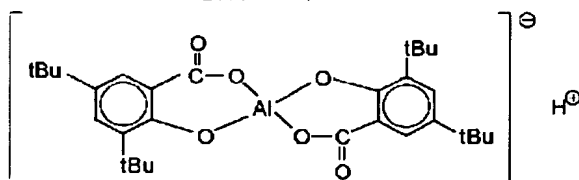
アゾ系クロム錯体化合物 (8) :



【0115】

【化14】

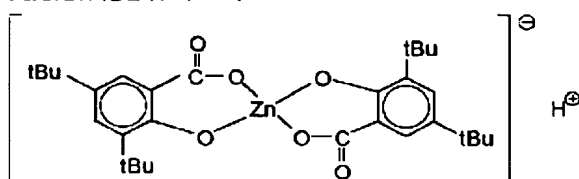
アルミニウム錯体化合物（９）：



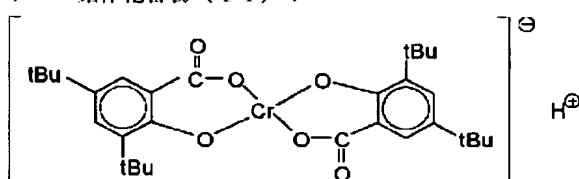
【０１１６】

【化１５】

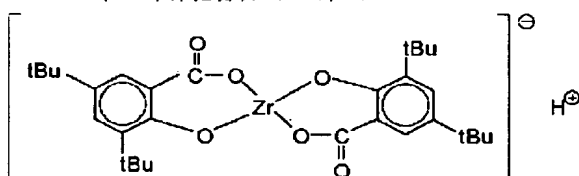
亜鉛錯体化合物（１０）：



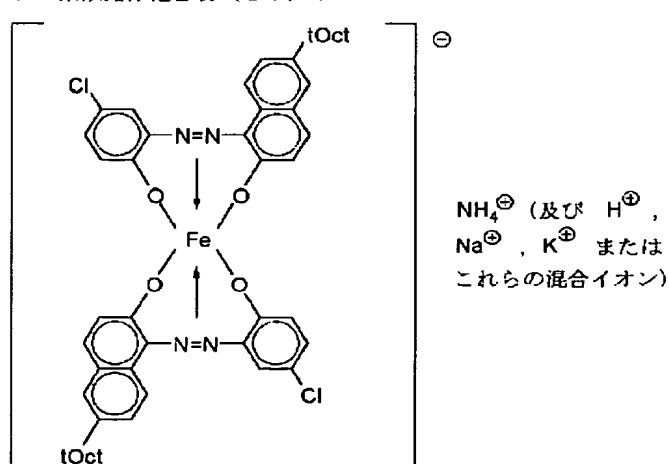
クロム錯体化合物（１１）：



ジルコニウム錯体化合物（１２）：



アゾ系鉄錯体化合物（１３）：



【０１１７】これらの金属錯体化合物は、単独でも或いは２種以上組み合わせて用いることが可能である。

【０１１８】これらの帯電制御剤の使用量は、トナーの帯電量の点から結着樹脂１００質量部あたり０．１～５．０質量部が好ましい。

【０１１９】一方、トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【０１２０】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム－１－ヒドロキシ－４－ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタン

グステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジ옥チルスズオキシド、ジシクロヘキサルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジ옥チルスズボレート、ジシクロヘキサルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。

【0121】また、本発明のトナーには、無機微粉体または疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末を添加して用いることが好ましい。

【0122】本発明に用いられるシリカ微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシラノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0123】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコーンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が挙げられる。

【0124】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0125】有機ケイ素化合物としては、シリコーンオイルが挙げられる。好ましいシリコーンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ $3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ のものが用いられ、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリ

コーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が好ましい。

【0126】シリコーンオイル処理の方法は例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ペースとなるシリカヘシリコーンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ペースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作製しても良い。

【0127】本発明中のトナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の外部添加剤を添加してもよい。

【0128】例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0129】例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0130】トナーと混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、トナー100質量部に対して0.1～5質量部（好ましくは0.1～3質量部）使用するのが良い。

【0131】本発明に係るトナーを作製するには、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いてよく混練し、冷却固化後、機械的な粉碎・分級によってトナーを得る方法が好ましく、他にはあるいは結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合トナー製造法、あるいはコア材、シェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいてコア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法、結着樹脂中溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥によりトナーを得る方法等が応用出来る。さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、本発明に係るトナーを製造することができる。

【0132】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルビンミキサー（太平洋機工

社製) ; レーディグミキサー (マツボー社製) が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー (栗本鉄工所社製) ; ブス・コ・ニーダー (Buss社製) ; TEM型押し出し機 (東芝機械社製) ; TEX二軸混練機 (日本製鋼所社製) ; PCM混練機 (池貝鉄工所社製) ; 三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー (井上製作所社製) ; ニーデックス (三井鉱山社製) ; MS式加圧ニーダー、ニダールーダー (森山製作所社製) ; パンバリーミキサー (神戸製鋼所社製) が挙げられる。粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ (ホソカワミクロン社製) ; IDS型ミル、PJMジェット粉碎機 (日本ニューマチック工業社製) ; クロスジェットミル (栗本鉄工所社製) ; ウルマックス (日曹エンジニアリング社製) ; SKジェット・オー・ミル (セイシン企業社製) ; クリプトロン (川崎重工業社製) ; ターボミル (ターボ工業社製) が挙げられる。分級機としては、クラッシャー、マイクロクラッシャー、スベディッククラッシャー (セイシン企業社製) ; ターボクラッシャー (日新エンジニアリング社製) ; ミクロンセパレータ、ターボフレックス (ATP)、TSPセパレータ (ホソカワミクロン社製) ; エルボー・ジェット (日鉄鉱業社製)、ディスパージョンセパレータ (日本ニューマチック工業社製) ; YMマイクロカット (安川商事社製) が挙げられる。粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック (晃栄産業社製) ; レゾナシーブ、ジャイロシフター (徳寿工作所社) ; バイブラソニックシステム (ダルトン社製) ; ソニクリーン (新東工業社製) ; ターボスクリーナー (ターボ工業社製) ; ミクロシフター (植野産業社製) ; 円形振動篩い等が挙げられる。

【0133】

【実施例】以上本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例にもとづいて具体的に本発明について説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様がなんら限定されるものではない。実施例中の部数は質量部である。

【0134】<低分子量成分(B-1)の製造例>四つ口フラスコ内にキシレン300部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0135】この還流下で、スチレン75部、アクリル酸-n-ブチル25部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド(開始剤1)2部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し重合を完了し、低分子量重合体溶液(B-1)を得た。

【0136】<低分子量成分(B-2)の製造例>スチレン80部、アクリル酸-n-ブチル20部、開始剤1を2.5部用いて低分子量成分B-1の製造例と同様に重合を行い、低分子量重合体溶液B-2を得た。

【0137】<低分子量成分(B-3)の製造例>スチレン78部、アクリル酸-n-ブチル22部、開始剤1を2部用いて低分子量成分B-1の製造例と同様に重合を行い、低分子量重合体溶液B-3を得た。

【0138】<低分子量成分(B-4)の製造例>スチレン60部、アクリル酸-n-ブチル40部、開始剤1を1.5部用いて低分子量成分B-1の製造例と同様に重合を行い、低分子量重合体溶液B-4を得た。

【0139】<低分子量成分(B-5)の製造例>スチレン75部、アクリル酸-n-ブチル20部、マレイン酸モノブチル5部、開始剤1を2.5部用いて低分子量成分B-1の製造例と同様に重合を行い、低分子量重合体溶液B-5を得た。

【0140】<低分子量成分(B-6)の製造例>スチレン80部、アクリル酸-n-ブチル20部、開始剤1を2部用いて低分子量成分B-1の製造例と同様に重合を行い、低分子量重合体溶液B-6を得た。

【0141】<高分子量成分(A-1)の製造例>四つ口フラスコ内にキシレン300部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0142】この還流下で、スチレン70部、アクリル酸-n-ブチル25部、マレイン酸モノブチル5部及び2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン(開始剤2;半減期10時間温度:92℃)1部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し重合を完了し、高分子量成分(A-1)溶液を得た。

【0143】<高分子量成分(A-2)の製造例>高分子量成分(A-1)の製造例と同様にスチレン70部、アクリル酸-n-ブチル27部、マレイン酸モノブチル3部及び開始剤2を1部用いて、高分子量成分(A-2)溶液を得た。

【0144】<高分子量成分(A-3)の製造例>高分子量成分(A-1)の製造例と同様にスチレン72部、アクリル酸-n-ブチル23部、アクリル酸5部及び開始剤2を1部用いて、高分子量成分(A-3)溶液を得た。

【0145】<高分子量成分(A-4)の製造例>高分子量成分(A-1)の製造例と同様にスチレン70部、アクリル酸-n-ブチル27部、メタクリル酸3部及び開始剤2を1部用いて、高分子量成分(A-4)溶液を得た。

【0146】<高分子量成分(A-5)の製造例>高分子量成分(A-1)の製造例と同様にスチレン75部、アクリル酸-n-ブチル25部及び開始剤2を1部用いて、高分子量成分(A-5)溶液を得た。

【0147】<高分子量成分(A-6)の製造例>高分子量成分(A-1)の製造例と同様にスチレン65部、アクリル酸-n-ブチル25部、マレイン酸モノブチル

10部及び開始剤2を1部用いて、高分子量成分(A-6)溶液を得た。

【0148】<高分子量成分(A-7)の製造例>高分子量成分(A-1)の製造例と同様にスチレン70部、アクリル酸-n-ブチル27部、アクリル酸3部及び開始剤2を1部用いて、高分子量成分(A-7)溶液を得た。

【0149】<高分子量成分(A-8)の製造例>四つ口フラスコ内に、脱気水180部とポリビニルアルコールの2質量%水溶液20部を投入した後、スチレン70部、アクリル酸-n-ブチル25部、マレイン酸モノブチル5部、ジビニルベンゼン0.005部及び開始剤2を0.1部で混合した混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0150】フラスコ内を十分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(半減期10時間温度:72℃)0.1部を追加した。さらに12時間保持して重合を完了した。その後、該高分子量重合体を濾別し、水洗、乾燥し高分子量成分(A-8)を得た。

【0151】<高分子量成分(A-9)の製造例>高分子量成分(A-8)の製造例と同様に、スチレン70部、アクリル酸-n-ブチル26部、マレイン酸モノブチル4部、ジビニルベンゼン0.005部及び開始剤2を1部用いて、高分子量成分(A-9)を得た。

【0152】<カルボキシル基含有ビニル樹脂(C-1)の製造>四つ口フラスコ内に、上記低分子量成分(B-1)のキシレン溶液200部(低分子量成分50部相当)を投入し、昇温して還流下で攪拌する。一方、別容器に上記高分子量成分(A-1)溶液200部(高分子量成分50部相当)を投入し、還流させる。上記低分子量成分(B-1)溶液と高分子量成分(A-1)溶液を還流下で混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷却、固化後粉碎してカルボキシル基含有ビニル樹脂(C-1)を得た。その分子量分布、酸価等の結果を表1に示す。

【0153】<カルボキシル基含有ビニル樹脂(C-2~10)の製造例>高分子量成分溶液及び高分子量成分重合体(A-2~9)と低分子量成分溶液(B-2~6)を表1に示すように組み合わせ、カルボキシル基含有ビニル樹脂(C-1)の製造例と同様に、カルボキシル基含有ビニル樹脂(C-2~10)を得た。その分子量分布、酸価等の結果を表1に示す。

【0154】<カルボキシル基含有ビニル樹脂(C-11)の製造例>高分子量成分(A-1)の製造例と同様にスチレン70部、アクリル酸-n-ブチル20部、マレイン酸モノブチル10部、ジビニルベンゼン0.005部及び開始剤1を1部用いて、分子量分布におけるピークが一つのカルボキシル基含有ビニル樹脂(C-11)を得た。その分子量分布、酸価等の結果を表1に示す。

す。

【0155】<グリシジル基含有ビニル樹脂(D-1)の製造例>四つ口フラスコ内にキシレン300部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0156】この還流下で、スチレン75部、アクリル酸-n-ブチル18部、メタクリル酸グリシジル7部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド2部の混合液を4時間かけて滴下した後、2時間保持し重合を完了し、減圧下で溶媒を蒸留留去した。この様にしてグリシジル基含有ビニル樹脂(D-1)を得た。

【0157】<グリシジル基含有ビニル樹脂(D-2)の製造例>グリシジル基含有ビニル樹脂(D-1)の製造例と同様にスチレン75部、アクリル酸-n-ブチル21部、メタクリル酸グリシジル4部及び開始剤1を3部用いて、グリシジル基含有ビニル樹脂(D-2)を得た。その分子量分布、エポキシ価の結果を表2に示す。

【0158】<グリシジル基含有ビニル樹脂(D-3)の製造例>グリシジル基含有ビニル樹脂(D-1)の製造例と同様にスチレン75部、アクリル酸-n-ブチル18部、メタクリル酸グリシジル7部及び開始剤1を1.5部用いて、グリシジル基含有ビニル樹脂(D-3)を得た。その分子量分布、エポキシ価の結果を表2に示す。

【0159】<グリシジル基含有ビニル樹脂(D-4)の製造例>グリシジル基含有ビニル樹脂(D-1)の製造例と同様にスチレン75部、アクリル酸-n-ブチル20部、メタクリル酸グリシジル5部及び開始剤1を0.5部用いて、グリシジル基含有ビニル樹脂(D-4)を得た。その分子量分布、エポキシ価の結果を表2に示す。

【0160】<グリシジル基含有ビニル樹脂(D-5)の製造例>グリシジル基含有ビニル樹脂(D-1)の製造例と同様にスチレン70部、アクリル酸-n-ブチル15部、メタクリル酸グリシジル15部及び開始剤1を2部用いて、グリシジル基含有ビニル樹脂(D-5)を得た。その分子量分布、エポキシ価の結果を表2に示す。

【0161】<ワックス>実施例で用いるワックスは表3に示す通りのものである。

【0162】<磁性酸化鉄粒子の製造例>磁性酸化鉄粒子は、マグネタイト生成時に内部に存在する元素の塩を添加しpHを調整しながらマグネタイト粒子を生成させ、表4に示す磁性酸化鉄粒子1~5を得た。磁性酸化鉄粒子1、3は珪酸塩を、磁性酸化鉄粒子2は磷酸塩を、磁性酸化鉄粒子4はマグネシウム塩を添加してマグネタイト粒子を生成した。特に塩を添加せずにマグネタイト粒子を生成させ、その後ジルコニウム塩を添加してpH調整しマグネタイト粒子表面にジルコニアを析出させて磁性酸化鉄粒子5を得た。

【0163】[実施例1] 製造例C-1で得られたカルボキシ基含有ビニル樹脂93部及び製造例D-3で得られたグリシジル基含有ビニル樹脂7部（グリシジル基配合比で2.5molに相当）を、ヘンシェルミキサーに

- ・上記結着樹脂1
- ・磁性酸化鉄粒子1
- ・ワックスe
- ・アゾ系鉄錯体化合物A

【0165】上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、130℃に設定した二軸混練押出機によって熔融混練した。

【0166】得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機で粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアングダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均粒径6.5μmのトナー粒子を得た。トナー粒子100部に対し、ヘキサメチルジシラザン15質量%とジメチルシリコーン15質量%で疎水化処理したメタノールウェッタビリティ80%、BET比表面積120m²/gの疎水性シリカ微粉体1.2部とチタン酸ストロンチウム1.0部とを外添混合して負帯電性トナーNo. 1を調製した。

【0167】トナー内添処方及び物性値を表5に記す。

【0168】このトナーNo. 1を、市販のLBPプリンター（LBP-930、キヤノン社製）を1.5倍のプリントスピードに改造し、15℃、10%RHの環境と30℃、80%RHの環境で1万5千枚のプリント試験を行った。さらに、熱ロール定着器が用いられているこのLBP-930の定着器を外部へ取り出し、プリンター外でも動作し、定着ローラー温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを235mm/secとなるように改造した外部定着器を用い、定着性と耐オフセット性の評価を行った。また、フィルムを介して記録材を加熱体に密着させる加圧部材からなる定着装置を使用している市販のLBPプリンター（LBP-430、キヤノン社製）の定着器を外部へ取り出し、プリンター外でも動作し、定着フィルム温度を任意に設定可能にし、プロセススピードを140mm/secとなるように改造した外部定着器を用い、定着性、耐オフセット性の評価を行った。その評価結果を表6乃至8に示す。

【0169】「定着性」は、ベタ黒とハーフトーンの2種類の画像を150℃に温調した定着器に通し、50g/cm²の荷重をかけ、シルボン紙によりその定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率（%）で評価した。また、「テープはがしによる定着性」については、ベタ黒の画像を180℃に温調した定着器に通し、その定着画像上にポリエステルテープを貼り、その上から同様に50g/cm²の荷重をかけ、シルボン紙により摺擦し、その後テープを剥がし、テープを剥がす前後の画像濃度の低下率（%）で評価した。「折り曲げ定着性」については、まず、ベタ黒の画像を170℃に温調

て混合後、二軸混練押出機にて180℃で混練し、冷却粉碎し、結着樹脂1を得た。

【0164】

100部
90部
4部
2部

した定着器に通す。そして、その定着画像を縦方向に折り曲げて一定の圧力をかけるために、温調のかかっていない室温状態の定着器に通す。次に、定着画像を一度開き横方向に折り曲げて同様に温調のかかっていない定着器に通す。そして定着画像上の縦と横の折り目の交差した部分に50g/cm²の荷重をかけ、シルボン紙により摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率（%）で評価した。

【0170】（評価基準）

○：10%未満

△：10%以上、20%未満

×：20%以上

【0171】「耐オフセット性」は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

【0172】（評価基準）

○：良好

△：わずかに汚れる程度

×：画像に影響する汚れ発生

【0173】「画像濃度」はマクベス濃度計（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して、反射濃度測定を行い、5mm角の画像を測定した。「カブリ」は反射濃度計（リフレクトメーターモデルTC-6DS 東京電色社製）を用いて行い、画像形成後の白地部反射濃度最悪値をDs、画像形成前の転写材の反射平均濃度をDrとし、Ds-Drをカブリ量としてカブリの評価を行った。数値の少ない方がカブリ抑制が良い。「画質」の評価としては、孤立ドット100個画像形成し、100個のうち何ドット表すことができたかによって評価する。ドット再現数が多い方が高画質といえるものである。

【0174】これらの評価を、初期、15000枚時、機外に一日放置した後に行った。

【0175】[実施例2~10] 表5に記載の処方で実施例1と同様にトナーNo. 2~10を作製した。但し、トナーNo. 4については、カルボキシ基含有ビニル樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂をあらかじめ混練することはせず、他の原材料と同時に前混合を行い150℃で混練を行った。このようにして得られた物性値を表5に示し、同様の試験をした結果を表6乃至8に示す。

【0176】[比較例1~7] 表5に記載の処方で、実施例1と同様にトナーNo. 11~15を作製し、同様

の試験をした結果を表6乃至8に示す。

【表1】

【0177】

カルボキシル基含有ビニル樹脂

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
高分子量成分	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	—
低分子量成分	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	B-3	B-3	B-4	B-5	B-6	—
高/低	50/50	35/65	40/60	30/70	40/60	30/70	30/70	40/60	30/70	28/72	低分子量のみ
P1Mw	10000	10000	20000	12000	9800	7000	7000	3500	14000	18000	32000
P2Mw	300000	300000	150000	350000	200000	500000	400000	80000	300000	800000	—
使用酸モノマー	マレイン酸モノブチル			799酸	799酸	なし	マレイン酸モノブチル				
酸価(mgKOH/g)	0.95	0.67	0.4	0.7	0.2	0	4.5	0.2	2.3	2.2	10
Tg(℃)	57.0	55.9	56.7	57.2	55.7	57.0	57.2	55.7	59.0	59.1	58.1

【0178】

【表2】

グリシジル基含有ビニル樹脂

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
Mw	20200	61400	10000	1600	16000
エポキシ価(eq/kg)	0.8	0.2	0.6	0.8	1.6

【0179】

【表3】

ワックス

	組成	融点(℃)
ワックスa	ポリプロピレンワックス	140
ワックスb	ポリエチレンワックス	127
ワックスc	パラフィンワックス	76
ワックスd	フィッシュヤートロブジュワックス	101
ワックスe	高級アルコールワックス	100

【0180】

【表4】

磁性酸化鉄粒子

	異種元素含有量(質量%)	B/A	Φ
磁性酸化鉄粒子1	珪素 1.5	65	0.93
磁性酸化鉄粒子2	燐 0.5	22	0.86
磁性酸化鉄粒子3	珪素 3.2	77	0.93
磁性酸化鉄粒子4	マグネシウム 1.5	27	0.86
磁性酸化鉄粒子5	ジルコニウム 1.0	100	0.67

【0181】

【表5】

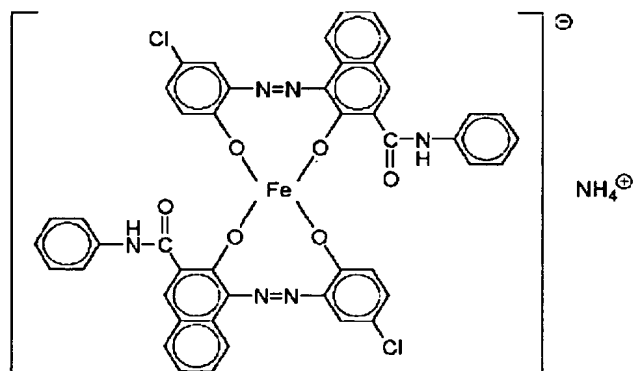
トナー物性

	実-1	実-2	実-3	実-4	実-5	実-6	実-7	実-8	実-9	実-10	比-1	比-2	比-3	比-4	比-5	比-6	比-7
トナーK ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
カチオン性基含有樹脂	C-1	C-2	C-3	C-1	C-2	C-3	C-1	C-3	C-4	C-5	C-1	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-6
アニオン性基含有樹脂	D-8	D-1	D-5	D-1	D-8	D-1	D-1	D-1	D-4	D-2	-	D-4	D-5	D-1	D-4	D-3	D-2
樹脂配合比(C/G)	93/7	95/5	99/1	91/9	94/6	97/3	90/10	99.5/0.5	90/10	93.4/6.6	100/0	75/25	99/1	75/25	70/30	60/40	90/10
樹脂配合比(mol)	2.5	3.3	2.1	4.2	3.0	3.4	4.7	0.57	2.4	2.5	-	0.64	4.2	5.0	2.3	1.3	-
荷電制御剤	A	A	B	A	C	C	B	A	A	C	C	B	A	B	B	A	A
ワックス	e	d	a	c	d	e	b	a	e	b	d	b	a	e	b	d	e
磁性酸化鉄粒子	1	9	1	4	2	8	2	3	1	3	5	4	2	5	1	4	5
ピーク1	1.1万	1.3万	1.5万	1.2万	1.2万	2.0万	1.3万	1.9万	1.3万	1万	1万	8000	3700	1.7万	1.7万	3.3万	9000
ピーク2	32万	30.6万	17万	31万	32万	16万	26万	16万	33万	18万	30万	42万	8.2万	33万	80万	-	49万
ビラ面積比(%)	34%	20%	28%	51%	25%	32%	32%	38%	26%	30%	50%	25%	38%	27%	22%	40%	28%
T _g (°C)	58.7	57.9	58.4	57.9	58.1	57.2	58.5	56.9	58.1	57.3	57.2	57.3	56.0	60.8	58.7	58.9	58.3
THF不溶分(%)	20%	8%	10%	17%	12%	16%	35%	5%	18%	22%	0%	3%	20%	51%	15%	56%	2%

【0182】

【化16】

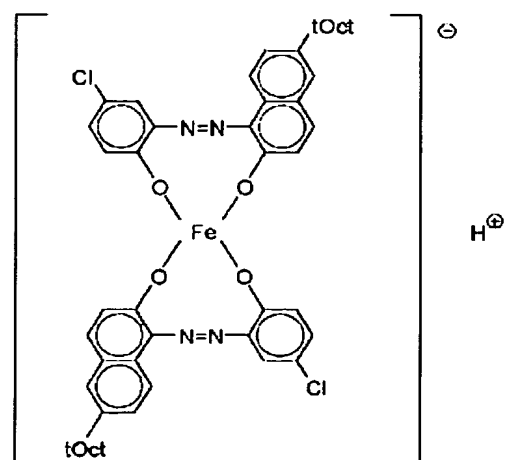
荷電制御剤A：



【0183】

【化17】

荷電制御剤B：



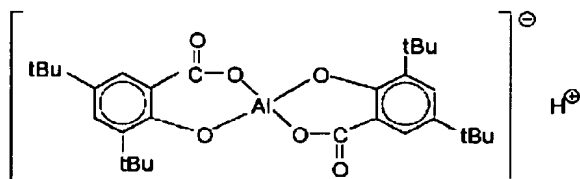
【0184】

【化18】

【0185】

荷電制御剤C:

【表6】



高温高湿下（30℃，80％RH）における各トナーの評価結果

	初期			15000枚耐久後			放置後		
	濃度	粘度	面質	濃度	粘度	面質	濃度	粘度	面質
実施例1	1.49	0.5	100	1.48	0.7	99	1.48	0.7	99
実施例2	1.48	0.7	99	1.47	1.0	98	1.46	1.0	98
実施例3	1.48	0.8	99	1.48	1.1	98	1.47	1.1	98
実施例4	1.46	0.8	97	1.44	0.9	96	1.43	0.9	96
実施例5	1.47	0.7	97	1.48	1.0	98	1.45	0.8	98
実施例6	1.48	0.5	99	1.47	0.8	98	1.46	0.8	98
実施例7	1.45	1.0	98	1.42	1.1	96	1.41	1.0	96
実施例8	1.49	0.6	100	1.48	0.9	99	1.48	0.8	99
実施例9	1.42	0.9	96	1.41	1.1	95	1.40	1.0	95
実施例10	1.43	1.1	95	1.41	1.2	94	1.40	1.1	94
比較例1	1.42	0.9	95	1.40	1.1	94	1.39	1.0	94
比較例2	1.43	0.4	96	1.42	0.7	94	1.41	0.7	94
比較例3	1.53	1.2	93	1.32	1.5	90	1.29	1.4	90
比較例4	1.55	0.8	98	1.30	1.1	95	1.27	1.1	94
比較例5	1.41	0.9	97	1.40	1.2	95	1.38	1.1	95
比較例6	1.59	0.7	94	1.38	0.9	93	1.37	0.8	93
比較例7	1.43	0.5	95	1.41	0.8	94	1.40	0.8	94

【0186】

【表7】

低温低湿下（15℃、10％RH）における各トナーの評価結果

	初期			15000枚耐久後			放置後		
	濃度	カブリ	画質	濃度	カブリ	画質	濃度	カブリ	画質
実施例1	1.47	0.9	100	1.47	1.1	99	1.47	1.0	99
実施例2	1.47	1.0	99	1.46	1.2	99	1.46	1.1	98
実施例3	1.45	1.1	98	1.45	1.3	98	1.44	1.2	98
実施例4	1.44	1.1	97	1.43	1.2	96	1.43	1.2	95
実施例5	1.46	1.1	97	1.44	1.6	95	1.44	1.4	95
実施例6	1.46	0.8	100	1.44	1.4	98	1.43	1.3	96
実施例7	1.44	1.3	96	1.42	1.7	95	1.42	1.6	94
実施例8	1.44	1.0	97	1.44	1.1	97	1.44	1.0	97
実施例9	1.43	1.4	97	1.41	1.8	95	1.41	1.7	95
実施例10	1.42	1.3	96	1.40	1.7	96	1.40	1.6	96
比較例1	1.42	1.3	95	1.40	1.5	94	1.40	1.5	94
比較例2	1.40	1.2	94	1.39	1.6	93	1.38	1.5	93
比較例3	1.35	2.1	92	1.34	3.0	91	1.34	3.0	90
比較例4	1.37	2.2	91	1.35	3.8	87	1.32	3.6	85
比較例5	1.41	1.5	95	1.40	1.9	94	1.39	1.8	93
比較例6	1.43	1.4	93	1.42	1.8	92	1.40	1.8	91
比較例7	1.42	1.7	94	1.41	2.0	94	1.40	1.9	93

【0187】

【表8】

定着性評価結果（黒ローラー定着器／低消費電力定着器）

	ベタ黒定着性	ハフトン定着性	テープ剥がし	折り曲げ	耐オフセット性
実施例1	○／○	○／○	○／○	○／○	○／○
実施例2	○／○	○／○	○／○	○／○	△／○
実施例3	○／△	△／△	○／△	○／○	○／○
実施例4	○／△	○／△	○／○	○／○	△／○
実施例5	○／○	○／○	○／○	○／○	△／○
実施例6	○／○	○／○	○／○	○／○	△／○
実施例7	○／△	○／△	○／△	○／△	○／○
実施例8	○／△	○／△	△／△	○／△	△／○
実施例9	○／△	△／△	○／△	○／○	○／○
実施例10	○／○	○／○	○／○	○／△	○／○
比較例1	△／×	×	×	×	×
比較例2	△／△	△／×	×	△／×	×
比較例3	△／○	△／△	△／○	△／△	×
比較例4	△／○	×	△／△	×	○／○
比較例5	○／△	×	△／△	△／×	○／△
比較例6	△／○	×	△／○	×	○／○
比較例7	△／○	△／○	△／○	×	×

【0188】

【発明の効果】本発明によれば、上記構成の結着樹脂を有しているトナーによって、定着器の構成に関わらず、低温定着が可能であり、耐オフセット性に優れ、経時あ

るいは放置において画像欠陥が生じず、低温下で使用しても、高温下で使用しても高い画像品質を安定して得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小沼 努
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 小川 吉寛
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 中西 恒雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 平塚 香織
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 谷川 博英
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
Fターム(参考) 2H005 AA01 AA02 AA06 CA02 CA03
CA14 CA22 CA25 CB03 DA02
DA06 EA03 EA06 EA07 EA10

